

DIDIER MARIE JACQUES JOEL PITRAT

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR
METAIS EM RIOS: ESTUDO DE CASO
DA BACIA DO RIO PASSAÚNA**

CURITIBA
2010

DIDIER MARIE JACQUES JOEL PITRAT

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR
METAIS EM RIOS: ESTUDO DE CASO
DA BACIA DO RIO PASSAÚNA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Professora Maria-Cristina Borba Braga – PhD

CURITIBA
2010

Pitrat, Didier Marie Jacques Joel

Avaliação da contaminação por metais em rios: estudo de caso da
bacia do rio Passaúna / Didier Marie Jacques Joel Pitrat - Curitiba, 2010.
231 f. : il., tabs, grafs.

Orientadora: Profª. Maria Cristina Borba Braga
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos
Hídricos e Ambiental.

1. Rios - Contaminação. 2. Água – Poluição. 3. Poluentes. 4. Bacias
hidrográficas. I. Braga, Maria Cristina Borba. II. Título. III. Universidade
Federal do Paraná.

CDD 551.483



TERMO DE APROVAÇÃO

DIDIER MARIE JACQUES JOEL PITRAT

“AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM RIOS: ESTUDO DE CASO DA BACIA DO RIO PASSAÚNA”

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

PRESIDENTE:

Maria Cristina Borba Braga
Universidade Federal do Paraná
Orientador

MEMBROS:

Patrick Seyler
Universidade de Brasília

Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes
Universidade Federal do Paraná

Júlio César Rodrigues de Azevedo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Curitiba, 19 de abril de 2010

AGRADECIMENTOS

A Professora Dra. Maria Cristina Borba Braga, pela grande dedicação a orientar este trabalho e pela ajuda a superar os problemas logísticos e linguísticos encontrados.

Ao Professor Julio César Rodrigues de Azevedo, pelo apoio decisivo fornecido para as análises de metais, além do excelente ensino em química da água e metodologia de análise de sedimentos.

Aos professores Miriam Rita Moro Mine e Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes, que aceitaram e facilitaram a inscrição de um estudante estrangeiro desconhecido no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da UFPR.

A Professora Regina Tiemy Kishe, pelo apoio fornecido e seu interesse no presente trabalho.

Ao amigo Luiz Carlos, pela ajuda inestimável durante as coletas de campo e para superar as tarefas administrativas, além do ensino da filosofia do karatê.

Aos colegas Luiz Filho e Luiz Fernando, pelo apoio e pela colaboração nas fases de coletas e análises.

Ao LACTEC, pelo apoio fornecido nas análises de água, em especial aos técnicos Cláudio e José.

Ao Instituto Ambiental do Paraná, pelo apoio fornecido com grande disponibilidade; em especial ao Químico Luiz César Zaranski e sua equipe, que acreditaram neste trabalho desde o início.

Aos funcionários e estagiários do LAMIR, pelo apoio, dedicação e simpatia com que acolheram um mestrante francês.

Ao Laboratório de Inventário Florestal, pelo apoio fornecido nas análises de carbono orgânico total.

A SUDERSHA, pelos dados cedidos sempre com grande agilidade.

REMERCIEMENTS

Aux professeurs Michel Meybeck et Pierre Ribstein, du Laboratoire SISYPHE de l'université de PARIS VI, pour les précieux conseils méthodologiques et le soutien apporté à ce master brésilien qui sera, je l'espère, précurseur d'autres échanges fructueux avec le département d'ingénierie de ressources hydriques et environnementales de l'Université Fédérale du Paraná.

Au professeur José Manuel Ribas, pour son accueil exceptionnel au sein du LAMIR et pour la grande qualité du personnel et des équipements de ce laboratoire mis généreusement à ma disposition. Pourvu qu'il accueille d'autres étudiants français dans le futur !

A Jöel Duranton, Directeur régionale de l'environnement, de l'aménagement et du logement de la région Antilles - Guyane, pour avoir facilité mon inscription à ce master et surtout pour m'avoir montré la voie.

A mes parents, qui m'ont donné le goût des études et montré leur importance.

A mon épouse, mes enfants et Telma, qui m'ont supporté et apporté leur soutien pendant ces deux années d'études et de recherches au Brésil.

"The journey, not the arrival, matters."
T. S. Eliot

RESUMO

O rio Passaúna, localizado no Sul do Brasil, alimenta um reservatório artificial de grande importância no abastecimento da região metropolitana de *Curitiba*. Desde sua implementação em 1989, vários trabalhos acadêmicos foram desenvolvidos para avaliar a contaminação orgânica do rio e do reservatório devido à pressão antrópica crescente na região. A contaminação metálica foi estudada em 2006; e mostrou um padrão de altas concentrações em Cr (até 275 mg/kg) e Pb (até 497 mg/kg) nos sedimentos de fundo. Neste trabalho, a avaliação da contaminação metálica, a montante do reservatório, foi feita através de duas abordagens complementares. A primeira consistiu em modelizar as cargas anuais e unitárias de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn por meio do modelo PLOAD, pois havia suspeita da predominância das fontes poluidoras difusas. A segunda abordagem consistiu em determinar as concentrações dos mesmos metais em amostras de água e sedimentos, coletadas com métodos limpos, por meio da absorção atômica e dos métodos analíticos standards da USEPA. As análises dos sedimentos foram completadas por análises da granulometria e teores de carbono orgânico total.

As estimativas de cargas fornecidas pelo modelo PLOAD confirmaram a predominância das fontes poluidoras difusas, e os valores baixos de cargas metálicas recebidas a montante do reservatório. A comparação das cargas unitárias obtidas com as da literatura permitiu mostrar o caráter rural da bacia do Passaúna. Já os resultados de amostragem revelaram que os sedimentos são pobres em carbono orgânico (<5%), a maioria com fração argilo-siltosa predominante (<63µm). As concentrações de metais nos sedimentos do rio permitiram identificar um leve enriquecimento por cromo, e verificar o enriquecimento moderado por Pb, Cu e Zn a jusante de um aterro sanitário desativado. As análises das concentrações na entrada do reservatório revelaram um forte enriquecimento por Cr (até 477mg/kg) e por Ni em menor nível (até 93mg/kg), levando a suspeita da existência de uma nova fonte poluidora difusa a montante, diferente daquela já suspeitada que polui com Zn e Cu. Entretanto, todas as amostras de sedimentos apresentaram concentrações reduzidas de Pb (8-47mg/kg). O uso de indicadores de contaminação, como o fator de enriquecimento e o index geoquímico, permitiu obter uma visão mais clara dos processos de contaminação na zona de estudo, principalmente afetada pelo enriquecimento dos sedimentos por Cr e Ni, provavelmente oriundos de uma fonte pedogênica local.

Palavras chave: Rio Passaúna, PLOAD, metais traços, contaminação dos sedimentos, modelagem de cargas de poluente

ABSTRACT

The upper part of the river Passaúna, in southern Brazil, feeds an artificial reservoir constructed in 1989 to supply drinking water to Curitiba's Metropolitan Region. The concern with organic pollution in this part of the river, due to growing anthropogenic pressure, led to various academic works since the reservoir creation, but metallic contamination was studied for the first time in 2006, when a general pattern of high level concentration of Cr (up to 275 mg/kg) and Pb (up to 497 mg/kg) in the superficial sediments was identified. On such bases, this research was carried out to evaluate metal contamination in the upper part of the river through a dual approach. The first one consisted in modeling Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn loads using the PLOAD model to quantify non point source pollution, whereas the second approach consisted in collecting and analyzing water and superficial sediment samples for the same six metals. Sampling procedures were done in eight points in accordance with trace-metal clean techniques. Metal content determination in sediment samples were accompanied by granulometric composition and total organic carbon content (TOC).

Results of the PLOAD model confirmed the predominance of non point source pollution over identified point sources, and the low annual loads of metal released upstream of the reservoir. Field results showed low contents of TOC (<5%) and a dominant granulometric clay-silt fraction (<63 μm). Results of metal analyses allowed to point out not only a low enrichment of the superficial sediments by Cr, but also a moderate enrichment of the sediments located near an old domestic and industrial landfill by Pb, Cu and Zn. Finally, the sediment samples collected in the mouth of the reservoir appeared to be highly contaminated by Cr (up to 477mg/kg) and moderately by Ni (up to 93mg/kg), which raised the hypothesis of an upstream non point source pollution, different from the one related to the pollution by Zn and Cu. However, Pb contamination was not confirmed, as sediment concentrations always showed moderate values of Pb (8-47mg/kg). Additionally, the use of contamination indexes, such as the enrichment factor and the geophysical index, *and statistical tools* provided a better understanding of the contamination pattern in the study area, mainly affected by Cr and Ni enrichment in sediments, most probably of pedogenical origin.

KEY WORDS : Passauna river, PLOAD model, heavy metals, sediment contamination, pollutant load modeling

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CARÁTER ESSENCIAL OU TÓXICO E ACESSIBILIDADE DOS METAIS.....	22
FIGURA 2 – DIAGRAMA pH – REDOX PARA O CHUMBO.....	26
FIGURA 3 – ANOMALIAS GEOQUÍMICAS EM METAIS NO ALTO PASSAÚNA.....	32
FIGURA 4– ESQUEMA DE UM ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA.....	38
FIGURA 5 – ESQUEMA DE UM ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE	39
FIGURA 6 – ESQUEMA DE UM ESPECTROSCÓPIO DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA	40
FIGURA 7- ESQUEMA DE UM ESPECTROMETRO DE MASSA COM PLASMA	41
FIGURA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE OS CUSTOS DE AQUISIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS	42
FIGURA 9 – EVOLUÇÃO DA CARGA ANUAL DE METAIS TRAÇOS DE ORIGEM INDUSTRIAL NA PARTE SUPERIOR DA BACIA DO RIO MISSISSIPI, VALE DE LAS VEGAS – ENTRE 1981 E 1995	49
FIGURA 10 – CARGA UNITÁRIA DE COBRE, CHUMBO E ZINCO EM FUNÇÃO DO USO DO SOLO NA CIDADE DE LOS ANGELES – 2000/2001 E 2004/2005	50
FIGURA 11 – RAZÃO DAS DIFERENÇAS ENTRE O MÉTODO SIMPLES E HSPF/SWATT (124 CASOS)	57
FIGURA 12 – LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO PASSAÚNA.....	62
FIGURA 13 - GEOLOGIA DA BACIA DO PASSAÚNA A MONTANTE DO RESERVATÓRIO	64
FIGURA 14 – DECLIVIDADE DA BACIA DO PASSAÚNA A MONTANTE DO RESERVATÓRIO	65
FIGURA 15 – LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	66
FIGURA 16 – LOCALIZAÇÃO DO PONTO 1	67
FIGURA 17 – LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS 2 E 3	68
FIGURA 18– LOCALIZAÇÃO DO PONTO 4	69
FIGURA 19 – LOCALIZAÇÃO DO PONTO 5	70
FIGURA 20 – LOCALIZAÇÃO DO PONTO 6	70
FIGURA 21 – LOCALIZAÇÃO DO PONTO 7	71
FIGURA 22 – LOCALIZAÇÃO DO PONTO 8	72

FIGURA 23 – COLETA MANUAL DE AMOSTRA DE ÁGUA.....	75
FIGURA 24 – PROCEDIMENTO PARA EVITAR A CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA	75
FIGURA 25 - COLETA DE SEDIMENTO DE FUNDO	77
FIGURA 26 – PROCEDIMENTO PARA EVITAR A CONTAMINAÇÃO DA AMOSTRA DE SEDIMENTO	77
FIGURA 27 – ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA	79
FIGURA 28 – ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS	82
FIGURA 29 – QUARTEAMENTO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	83
FIGURA 30 – PEINEIRAMENTO ÚMIDO DAS AMOSTRAS.....	83
FIGURA 31 – MATERIAL EMPREGADO PARA O PEINERAMENTO ÚMIDO DAS AMOSTRAS	84
FIGURA 32 – USOS DO SOLO E AS MICROBACIAS DEFINIDAS NO PRESENTE TRABALHO	90
FIGURA 33 – LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE LANÇAMENTOS IRREGULARES DE ESGOTO COLETADO PELA SANEPAR	99
FIGURA 34 – ÁREA DE ABRAGÊNCIA DA DRENAGEM DA BR 277 NORTE COM EFLUENTE NO RIO PASSAÚNA.....	103
FIGURA 35 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO PLOAD PARA OS CINCO PARAMETROS DE ENTRADA	108
FIGURA 36 – CARGAS ANUAIS TOTAIS (Kg/ano) E CARGAS UNITÁRIAS DE METAIS (g/ha/ano) NAS MICROBACIAS DO ALTO PASSAÚNA CALCULADAS PELO MODELO PLOAD.....	116
FIGURA 37 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CARGAS TOTAIS FIXAS E DIFUSAS EM CADA MICROBACIA ESTUDADA (ESQU.) E SOMA DA CARGAS ANUAIS TOTAIS ORIUNDAS DE FONTES FIXAS E DIFUSAS NO ALTO PASSAÚNA (DIR.)	117
FIGURA 38 – USOS DO SOLO NAS BACIAS DO RIO VERDE, PASSAÚNA E BARIGÜI	120
FIGURA 39 – COMPARAÇÃO DAS CARGAS UNITÁRIAS DO PASSAÚNA COM OUTRAS MICROBACIAS NO MUNDO	121
FIGURA 40 – CARGAS UNITÁRIAS DE METAIS NAS BACIAS DOS RIOS VERDE, PASSAÚNA E BARIGÜI	121
FIGURA 41 – VAZÕES EM DIFERENTES PONTOS DE AMOSTRAGEM – 3 COLETAS	123
FIGURA 42 – pH DA ÁGUA NAS TRÊS COLETAS DE AMOSTRAGEM.....	125
FIGURA 43 – OXIGÊNIO DISSOLVIDO NA ÁGUA NAS TRÊS COLETAS DE AMOSTRAGEM.....	126
FIGURA 44 – CONDUTIVIDADE DA ÁGUA NAS TRÊS COLETAS DE AMOSTRAGEM.....	127

FIGURA 45 – TURBIDEZ DA ÁGUA NAS TRÊS COLETAS DE AMOSTRAGEM	128
FIGURA 46 – FORMAS DO ZINCO EM FUNÇÃO DO pH EM CONDIÇÕES NATURAIS (ÁGUAS DE SUPERFÍCIE NÃO POLUÍDAS).....	129
FIGURA 47 – METAIS TOTAIS E DISSOLVIDOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NA TRÊS COLETAS	132
FIGURA 48 – GEOLOGIA DA ZONA DO ATERRO DESATIVADO DE LAMENHA PEQUENA	133
FIGURA 49 – COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA E CLASSIFICAÇÃO DA TEXTURA (DIAGRAMA TERNÁRIO DE SHEPARD – 1954) DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO NAS TRÊS COLETAS	135
FIGURA 50 – PORCENTAGEM DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E ARGILA NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO NAS TRÊS COLETAS.....	139
FIGURA 51 – CONCENTRAÇÕES DE METAIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DAS TRÊS COLETAS	143
FIGURA 52 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO – SEGUNDA COLETA.....	145
FIGURA 53 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO POR METAL EM CADA PONTO DE AMOSTRAGEM	148
FIGURA 54 – PRINCIPAIS CORRELAÇÕES ($R > 0,6$ e $p < 0,05$) ENTRE OS METAIS NOS SEDIMENTOS EM CADA COLETA E NO TOTAL	152
FIGURA 55– RESULTADOS DA ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS	154
FIGURA 56 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA ANÁLISE MINERALÓGICA DO PRESENTE TRABALHO (2010) E DE BOCALON (2007)	156
FIGURA 57 – COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS OBTIDAS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO EM DOIS TRABALHOS E ÉPOCAS DIFERENTES (SET/2006 E SET/2009).....	158
FIGURA 58 – LOCALIZAÇÃO DA ZONA DE ANOMÂLIA GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS	172
FIGURA 59 – LOCALIZAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE MINERAÇÃO DE CALCÁRIOS A MONTANTE DA ZONA DE ESTUDO	174
FIGURA 60 – LOCALIZAÇÃO DOS FORNOS DE PRODUÇÃO DE CAL A MONTANTE DA ZONA DE ESTUDO (EM VERMELHO)	174

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – GRAU DE ORIGEM ANTRÓPICA DE ALGUNS METAIS NÃO ESSENCIAIS NA ATMOSFERA	22
TABELA 2– VALORES GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE.....	25
TABELA 3– VALORES GUIAS DE QUALIDADE DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO	25
TABELA 4 – COMPARAÇÃO DOS VALORES DE TRÊS METAIS NA ÁGUA DO RIO PASSAÚNA COM OS VALORES GUIAS.....	28
TABELA 5 – COMPARAÇÃO DOS VALORES DE TRÊS METAIS NOS SEDIMENTOS DO RIO PASSAÚNA COM OS VALORES GUIAS.....	28
TABELA 6 – <i>BACKGROUND</i> GEOQUÍMICO DOS METAIS TRAÇOS NOS SEDIMENTOS DE FUNDO NA PARTE SUPERIOR DA BACIA DO PASSAÚNA	32
TABELA 7 – COMPARAÇÃO ENTRE OS LIMITES DE DETECÇÃO POR ESPECTROSCOPIA ATÔMICA	43
TABELA 8 – NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO EM FUNÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO	45
TABELA 9 – NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO EM FUNÇÃO DO INDEX GEOACUMULATIVO	46
TABELA 10 – NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO EM FUNÇÃO DO INDEX DE POLUIÇÃO	47
TABELA 11 – CRITÉRIOS DE SELEÇÃO DO MÉTODO SIMPLES PARA MODELAGEM DE CARGAS DE POLUENTES EM BACIAS HIDROGRÁFICAS	58
TABELA 12 – PARAMETROS DE ENTRADA DO MODELO PLOAD UTILIZADOS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	87
TABELA 13 – VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA DO EVENTO POR USO DO SOLO.....	92
TABELA 14 – COEFICIENTE DE IMPERMEABILIZAÇÃO SEGUNDO O USO DO SOLO.....	93
TABELA 15 – COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS NO LIXIVIADO EFLUENTE NA ÉPOCA DA DESATIVAÇÃO DO ATERRO COM AS DE OUTROS ATERROS BRASILEIROS.....	95
TABELA 16 – CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO EFLUENTE DO ATERRO DE LAMENHA PEQUENA EM FASE METANOGENICA ESTÁVEL	96
TABELA 17 – VALORES ADOTADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE METAIS DO LIXIVIADO DESPEJADO NO RIO PASSAÚNA E CARGAS ANUAIS CORRESPONDENTES	97

TABELA 18 – VALORES DA LITERATURA PARA CONCENTRAÇÕES DE METAIS NO AFLUENTE DE ALGUMAS ETE	98
TABELA 19 – VALORES RETIDOS PARA CARGA ANUAL E CONCENTRAÇÕES DE METAIS DO ESGOTO BRUTO LANÇADO REGULARMENTE NO ALTO PASSAÚNA	99
TABELA 20 – VALORES RETIDOS PARA CARGA E CONCENTRAÇÕES DE METAIS NO ESGOTO IRREGULAR LANÇADO NO RIO PASSAÚNA.....	100
TABELA 21 – CARATERÍSTICAS DOS EFLUENTES INDÚSTRIAS NA PARTE SUPERIOR DA BACIA DO PASSAÚNA.....	100
TABELA 22 – VALORES DA LITERATURA PARA CONCENTRAÇÕES DE METAIS (mg/L) NO EFLUENTE DE ALGUMAS INDÚSTRIAS DE PAPEL.....	101
TABELA 23 – VALORES RETIDOS PARA CARGA E CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPELÃO LANÇADO NO ALTO RIO PASSAÚNA	101
TABELA 24– CONCENTRAÇÕES DE METAIS (mg/L) GERADAS PELO DESGASTE DE VEÍCULOS AUTOMOTORES	102
TABELA 25 – BALANÇO DO TRÁFEGO VEICULAR NO TRECHO CURITIBA/ PALMEIRA DA BR 277	103
TABELA 26 – ESTIMATIVAS DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E CARGAS ANUAIS DE METAIS APORTADOS AO RIO PASSAÚNA PELO TRÁFEGO VEICULAR DA RODOVIA BR 277.....	106
TABELA 27 – CARGA ANUAL TOTAL DE METAL (kg/ano) POR MICROBACIA NO ALTO PASSAÚNA.....	109
TABELA 28 – LEVANTAMENTO DAS CARGAS ANUAIS UNITÁRIAS DE METAIS NAS MICROBACIAS DE DARWIN (g/ha/ano).....	110
TABELA 29 –LEVANTAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS (% DO PESO) SEGUNDO O USO DO SOLO NA ÁGUA DE DRENAGEM	110
TABELA 30 – LEVANTAMENTO DE TEORES DE METAIS TRAÇO NOS INSUMOS BRASILEIROS	111
TABELA 31 – CONTRIBUIÇÃO DE DIVERSAS FONTES PARA O ACÚMULO DE METAIS TRAÇOS TÓXICOS NO SOLO (%).....	113
TABELA 32 – CARGAS UNITÁRIAS DE POLUENTES (kg/ha/ano) NAS MICROBACIAS DO ALTO PASSAÚNA.....	114
TABELA 33 – PRINCIPAIS RESULTADOS DOS INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO.....	149
TABELA 34 – ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS – VARIAÇÃO DE CADA COMPONENTE E MATRIZ DOS COEFICIENTES DE CORRÊLAÇÃO ENTRE COMPONENTES E ELEMENTOS	155
TABELA 35 – ENRIQUECIMENTOS OBTIDOS POR BOCALON EM 2006 E HIPÓTESES EXPLICATIVAS.....	157
TABELA 36 – MACROCONSTITUINTES ENCONTRADOS POR MEGER (2006) NA ÁGUA E HIPÓTESES EXPLICATIVAS.....	159

TABELA 37 – ELEMENTOS DA FASE EM SUSPENSÃO E HIPÓTESES EXPLICATIVAS	160
TABELA 38 – PRINCIPAIS TIPOS DE PARTÍCULAS NA AGUA E HIPÓTESES EXPLICATIVAS	161
TABELA 39 –COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE AMOSTRAGEM E DE MODELAGEM, COM AS HIPÓTESES EXPLICATIVAS.....	165
TABELA 40 –COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE AMOSTRAGEM E DE MODELAGEM, COM AS HIPÓTESES EXPLICATIVAS.....	168
TABELA 41 – TEORES DE METAIS TRAÇOS NOS DIFERENTES TIPOS DE ROCHAS CALCÁRIAS DOLOMÍTICAS DO GRUPO ACUNGUI- FORMAÇÃO CAPIRU	178
TABELA 42 – ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE Cr E PARTICULAS FINAS PELAS INDUSTRIAS DE CAL E CIMENTO DA REGIÃO	181
TABELA 43 – ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE PARTICULAS E METAIS TRAÇOS PELA FABRICA DE CIMENTO DE RIO BRANCO DO SUL	182
TABELA 44 – ESTIMATIVAS DAS EMISSÕES DE Cr PARTICULADO DA FABRICA DE CIMENTO DE RIO BRANCO DO SUL SEGUNDO O COEFICIENTE EMPREGADO PELA USEPA	182

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – COMPARAÇÃO DOS PRINCIPAIS MÉTODOS ANALÍTICOS DE MEDIÇÃO DOS METAIS TRAÇOS	34
QUADRO 2 – COMPARAÇÃO DE ALGUNS MODELOS DE CÁLCULO DE TMDL	53
QUADRO 3 – PRECIPITAÇÕES MÉDIAS ANUAIS NA PARTE SUPERIOR DA BACIA DO PASSAÚNA ENTRE 1998 E 2008	88

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 METAIS TRAÇOS.....	21
2.2 METAIS TRAÇOS NO MEIO AQUÁTICO.....	23
2.3 METAIS TRAÇOS NA BACIA DO RIO PASSAÚNA.....	27
2.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS.....	33
2.4.1 Abertura das amostras de água.....	33
2.4.2 Abertura das amostras de sedimentos	35
2.4.3 Espectrofotometria de absorção atômica.....	37
2.4.4 Espectrometria com plasma.....	39
2.4.5 Critérios de seleção da técnica analítica.....	41
2.4.6 Indicadores de contaminação metálica dos sedimentos.....	43
2.4.7 Análises estatísticas	47
2.5 MODELAGEM DAS CARGAS DE METAIS NO ÂMBITO DA BACIA HIDROGRÁFICA	48
2.5.1 Origem da modelagem	48
2.5.2 Tipos de modelos disponíveis.....	51
2.5.3 Escolha do modelo	51
2.5.4 Apresentação do modelo PLOAD	55
3. MATERIAL E MÉTODOS	61
3.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	61
3.2 GEOLOGIA E GEOMORFOLOGIA	62
3.3 LÓGICA AMOSTRAL.....	65
3.4 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO.....	72
3.5 APLICAÇÃO DO MODELO PLOAD	86
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	107
4.1 MODELAGEM.....	107
4.1.1 Análise de sensibilidade.....	107
4.1.2 Cargas anuais de poluentes	108
4.1.3 Cargas unitárias de poluente	113
4.1.4 Fontes fixas e difusas	115

4.1.5 Comparação entre as cargas metálicas de duas bacias vizinhas.....	118
4.1.6 Comparação entre as cargas de metais de outras bacias no mundo	119
4.2 AMOSTRAGEM	122
4.2.1 Parâmetros de campo e amostras de água	122
4.2.1.1 Vazão.....	122
4.2.1.2 pH e oxigênio dissolvido	123
4.2.1.3 Condutividade e Turbidez	127
4.2.1.4 Análises de metais totais na água.....	128
4.2.2 Amostras de sedimento	130
4.2.2.1 Análise Granulométrica.....	131
4.2.2.2 Carbono orgânico total.....	136
4.2.2.3 Concentrações de metais totais nos sedimentos	140
4.2.2.4 Composição mineralógica das amostras de sedimento	144
4.2.2.5 Indicadores de contaminação metálica dos sedimentos	145
4.2.2.6 Análises estatísticas.....	149
4.2.2.7 Comparação dos resultados com os de outros trabalhos	155
4.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE MODELAGEM E DE AMOSTRAGEM.....	162
4.4 DISCUSSÃO SOBRE AS HIPÓTESES DE FONTES POLUÍDORAS POR CROMO E NÍQUEL.....	167
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	184
6. REFERÊNCIAS	191
ANEXOS	207

1. INTRODUÇÃO

Segundo o IBGE, mais de 85% da população brasileira vivem em áreas urbanas. Assim, as águas de superfície sofrem contaminação devido à ação antrópica crescente, consequente da modificação do uso do solo pelos processos de urbanização, contaminação do ar, industrialização e agricultura intensiva. Estes fatores levam ao aumento significativo dos fluxos de macro e micro poluentes recebidos pelos cursos de água (CHAPMAN, 1992). As primeiras medidas de controle visavam diminuir o impacto das fontes poluidoras fixas, por serem aquelas com maior facilidade de controle. Por exemplo, nos Estados Unidos, entre 1987 e 1990, o volume anual de efluentes tóxicos despejados pelas indústrias diminuiu de 173 para 81,5 milhões de quilogramas. Este resultado foi obtido pela implementação do *Clean Water Act* impulsionado e fiscalizado pela USEPA (COPELAND, 2008). Entretanto, as fontes difusas, tais como deposições atmosféricas e águas de drenagem, podem contribuir significativamente para a contaminação dos cursos de água. Apesar dos resultados da implementação do *Clean Water Act*, 36% dos rios americanos ainda são parcialmente poluídos e 8% são criticamente poluídos, segundo o *National Water Quality Inventory* de 2006, ou seja, 186.450 quilômetros de rios e 2 milhões de hectares de lagos permanecem criticamente poluídos, principalmente por causa das fontes difusas (COPELAND, 2008).

Especificamente em relação à contaminação das bacias hidrográficas por metais, desde a década de 1980, nos Estados Unidos e na Europa, e a partir dos anos 2000, no Brasil, este assunto ganhou maior destaque. Com efeito, devido ao impacto sobre as áreas de mananciais resultante das ocupações urbanas, tais contaminações representam ameaça não só para o abastecimento público de água, mas também para as atividades agropecuárias de irrigação e pesca, por exemplo. O abastecimento da Região Metropolitana de Curitiba, localizada no Estado do Paraná – Brasil, tornou-se um grande problema diante do crescimento populacional (3% ao ano entre 2000 e 2050), pois gerou um aumento na demanda por água de 25% no mesmo período, e também na poluição das áreas de mananciais devido à ocupação desordenada

e à falta de planejamento urbano (ANDREOLI *et al*, 2003).

A bacia do rio Passaúna, localizada na Região Metropolitana de Curitiba, abriga um reservatório artificial de 48 milhões de metros cúbicos, instalado em 1988 para suprir a demanda crescente de água tratada. Este reservatório abastece 22% da população da Região Metropolitana de Curitiba (XAVIER, 2005). Na época da criação do reservatório, devido à presença de um aterro sanitário e de várias áreas de agricultura com uso intensivo de defensivos e fertilizantes agrícolas, existiam dúvidas em relação à contaminação do rio por metais traços. Na década de 1990, o crescimento desordenado da ocupação em torno da bacia do rio Passaúna, do desmatamento para o uso agropecuário e da falta de saneamento básico, levaram as novas pesquisas a avaliar os impactos da evolução do uso do solo na qualidade da água do rio e do seu reservatório. Desde 2005, diante do decréscimo contínuo da qualidade da água na bacia, outras pesquisas foram desenvolvidas. Entre outras condições, foram estudadas a eutrofização do reservatório devido aos aportes excedentes de macro nutrientes (XAVIER, 2005); as oscilações anuais do fitoplâncton em relação aos parâmetros físicos e químicos das águas do reservatório (COQUEMALA, 2005); a qualidade microbiológica das águas do rio (DA SILVA, 2007); a concentração de material particulado suspenso e macro-constituintes iônicos na coluna d'água (GONZALEZ, 2007); e a contaminação por metais traços nos sedimentos do rio (BOCALON, 2007).

Este último autor chama a atenção para os elevados teores de alguns metais não essenciais como o chumbo (271 a 497 mg/kg), o cromo (30 a 275mg/kg) e para o níquel (16 a 81mg/kg), identificados nos sedimentos do rio a montante do reservatório. Tais valores se encontram bem acima do nível 2 para qualidade de sedimentos de água doce (prováveis efeitos adversos) definido pela resolução CONAMA nº344/2004: 91mg/kg para o chumbo, 90mg/kg para o cromo e 36mg/kg para o níquel. Entretanto, até o presente, nenhum trabalho acadêmico foi desenvolvido para verificar esses teores preocupantes. Além disso, um fator deve ser considerado: outras bacias brasileiras que sofrem ação antrópica bem maior do que a do rio Passaúna apresentam teores de metais traços nos sedimentos bastante inferiores aos apresentados pelo referido autor. Por exemplo, MOLISANI (1999) mediu uma média de 31mg/kg de chumbo, 44 de níquel e 101 de cromo nos sedimentos de fundo da porção inferior do rio Paraíba

do sul (RJ). No sistema urbanizado dos rios Tietê e Pinheiros (SP), SILVA *et al.* (2002) mediram entre 71 e 143mg/kg de chumbo nos sedimentos de fundo dos reservatórios alimentados por este sistema. TOMAZELLI (2003) obteve teores de chumbo entre 26 e 33mg/kg para a bacia industrial do rio Piracicaba (SP) e entre 32 e 37mg/kg para a bacia urbanizada do rio Mogi-Guaçu (SP). Portanto, o presente trabalho visa avaliar, por meio da modelagem matemática e identificação das fontes poluidoras, um balanço quantitativo das cargas de metais traços na bacia do rio Passaúna. Assim, com o objetivo de confirmar ou contradizer os resultados do trabalho adotado como referência (BOCALON, 2007), será disponibilizada uma ferramenta de comparação com as cargas de outras bacias apresentando vários graus de antropização. Esta abordagem será completada por determinações de campo (amostragem integrada), na coluna d'água e nos sedimentos na parte da bacia localizada a montante e dentro do reservatório. O estudo integrado da contaminação metálica de uma bacia hidrográfica é uma linha de pesquisa bastante nova para o Programa de Pós-Graduação de Recursos Hídricos e Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento – Universidade Federal do Paraná, pois a maioria dos trabalhos acadêmicos do Programa ainda são focalizados nos problemas de contaminação por poluentes orgânicos nos rios e reservatórios do Paraná. Acredita-se que essa linha de pesquisa vai crescer dentro do programa, pois os estudos da origem, do destino e do impacto dos metais traços no meio aquático são de grande importância na gestão dos recursos hídricos. Com efeito, apesar de se apresentarem geralmente em baixas concentrações na coluna d'água (sendo classificados como micropoluentes), esse tipo de poluente não sofre processos de destruição, nem de degradação (sendo classificados como poluentes persistentes), como no caso da maioria dos poluentes orgânicos. Portanto, os metais se acumulam no meio aquático e acabam gerando problemas de contaminação, tanto de curto prazo como de longo prazo extremo, devido às suas características tóxicas para a biota em determinadas concentrações. Enfim, a remediação *a posteriori* de sedimentos de fundo contaminados por metais revela-se um processo bastante complicado e custoso. Estima-se que este quadro deveria incentivar órgãos gestores a implementarem medidas de prevenção da poluição metálica nas bacias mais críticas do Paraná, tais como a identificação, quantificação e minimização das maiores fontes poluidoras antrópicas de metais.

OBJETIVOS

GERAL:

O presente trabalho objetiva a avaliação do nível de contaminação antrópica da bacia do rio Passaúna, dentro e a montante do reservatório, pelos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- avaliar quantitativamente as cargas de metais oriundas das fontes poluidoras fixas e difusas presentes na parte superior da bacia, por meio da modelagem;
- comparar as cargas de metais obtidos com as de outras bacias vizinhas e com dados da literatura;
- determinar as características granulométricas de amostras de sedimento de fundo e os teores de matéria orgânica e de metais totais; empregando procedimentos que minimizam os riscos de contaminação das amostras durante as fases de coleta e análises;
- determinar as concentrações de metais totais e dissolvidos em amostras de água, empregando procedimentos que minimizam os riscos de contaminação das amostras durante as fases de coleta e análises;
- comparar os resultados da amostragem integrada de água e sedimentos obtidos com aqueles produzidos separadamente por pesquisas anteriores;
- estabelecer um veredito de contaminação da bacia do Passaúna, nas bases dos resultados de modelagem e amostragem integrada obtidos

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, serão expostas as grandes características dos metais traços no meio ambiente, e apresentados os principais mecanismos que dirigem as diferentes formas existentes de metais traços no meio aquático (forma dissolvida, particulada, adsorvida, precipitada...) e nos dois compartimentos deste meio (coluna d'água, sedimento). A situação da bacia do Rio Passaúna, em relação à contaminação metálica, será examinada através dos trabalhos existentes, dos valores guias da legislação brasileira e internacional, e do *background* geoquímico local. Depois, serão examinados os principais métodos existentes para análise de metais na água e nos sedimentos, com ênfase nas técnicas de absorção atômica, sendo uma dela empregada no presente trabalho. Finalmente, será feita uma rápida exposição dos principais tipos de modelos de carga de poluentes na escala de uma bacia hidrográfica, e dos critérios que levaram a escolher o modelo PLOAD da USEPA para o presente trabalho. Finalmente, o modelo PLOAD será rapidamente apresentado, destacando as vantagens e os inconvenientes do método simple que dirige este modelo.

2.1 METAIS TRAÇOS

Metais traços são os elementos encontrados em concentrações inferiores à 0,1% na crosta terrestre, com densidade superior a 5 g/m³ e número atômico maior do que 11. Entre os metais traços, é possível separar os elementos biologicamente essenciais (como zinco, cobre, cobalto, manganês, selênio), daqueles que não apresentam nenhuma utilidade biológica, ou seja, os metais não essenciais (como mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, estanho). Entretanto, cada metal traço (essencial ou não essencial) apresenta um caráter tóxico para os seres vivos a partir de uma determinada concentração (Figura 1). Os metais não essenciais são raramente encontrados em altas concentrações na crosta terrestre, mas vários deles são relativamente acessíveis no ambiente, (Figura 1). Contudo, existem exceções em que foram medidas concentrações naturais altíssimas de chumbo, na faixa de 900 à 1000 mg/kg, como, por exemplo, nas rochas do paleozóico inferior no centro da França (LE GOFF e BONNOMET, 2004).

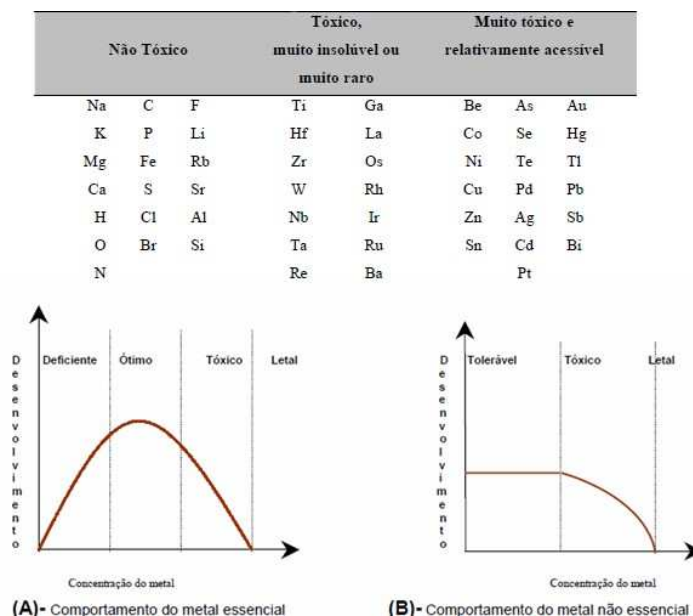


FIGURA 1 – CARÁTER ESSENCIAL OU TÓXICO E ACESSIBILIDADE DOS METAIS

FONTE: BOCALON (2007) apud MARTIN e SIGEL (1980)

A utilização e a exploração dos minerais de metais geraram contaminações do ar, da água e do solo. As principais fontes naturais de metais traços são a erosão das rochas e do solo, as erupções vulcânicas e os incêndios de florestas. As principais fontes antrópicas são a mineração, a incineração de resíduos, a queima de combustíveis fósseis e a agricultura em função do uso de fertilizantes, defensivos e corretores de acidez do solo. A Tabela 1 apresenta a razão entre o fluxo na atmosfera proveniente das atividades antrópicas e o fluxo na atmosfera proveniente de fontes naturais para alguns metais traços não essenciais. Estes dados permitem afirmar que metais como o chumbo e o zinco são introduzidos no meio ambiente quase exclusivamente pela atividade humana

TABELA 1 – GRAU DE ORIGEM ANTRÓPICA DE ALGUNS METAIS NÃO ESSENCIAIS NA ATMOSFERA

Elemento	Fluxos naturais na atmosfera (centenas de toneladas por ano)	Fluxos antrópicos na atmosfera (centenas de toneladas por ano)	Fluxo antrópico/Fluxo natural (%) na atmosfera
Cobalto	70	44	63
Cromo	584	940	160
Cobre	193	2630	1363
Cádmio	2,9	55	1897
Zinco	358	8400	2346
Chumbo	58,7	20300	34587

FONTE: BLIEFERT e PERRAUD (2001) apud LANTZY e MACKENZIE (1979)

2.2 METAIS TRAÇOS NO MEIO AQUÁTICO

Por serem elementos conservativos (não podem ser criados, nem destruídos) e geralmente associados ao material particulado (sólido) na coluna d'água em condições aquáticas naturais, os metais traços têm uma tendência a acumular-se nos fundos dos rios e lagos por meio da deposição do material particulado nos sedimentos (LE GOFF e BONNOMET, 2004 ; CHAPMAN, 1992) . Por conseguinte, essa acumulação gera um enriquecimento natural dos sedimentos de fundo por elementos metálicos. Quando a ação antrópica aumenta os fluxos de metais despejados nas águas de superfície, esse enriquecimento não pode ser mais chamado de natural, mas sim um processo de contaminação do meio aquático.

O meio aquático é, particularmente, alvo da contaminação por metais traços, como foi identificada, em 1953, a contaminação por mercúrio da baía de *Minamata*, no Japão. No sul da Espanha, DAVIS *et al.* (2000) conseguiram medir concentrações altíssimas de cobre e zinco em amostras profundas de sedimento do *rio Tinto* oriundos da mineração feita no local entre 5000 e 3000 anos A.C. (idade do bronze). Porém, as formas biodisponíveis dos metais traços, isto é, na forma de íon livre, encontram-se raramente em teores significativos na coluna d'água, pois o transporte com o fluxo ou os processos de transferência de compartimento podem reduzir significativamente a concentração de metal. Os descartes antrópicos dos metais em águas superficiais são geralmente pontuais e apresentam grande variação temporal, sendo que a forma dissolvida do elemento metálico na coluna d'água é reativa. Segundo LANGMUIR *et al.* (2004), as espécies dissolvidas dos metais traços podem sofrer várias transformações físicas ou químicas:

- **Complexação:** a forma dissolvida, isto é, o íon livre, torna-se complexo com os ligantes orgânicos ou inorgânicos presentes no meio aquático para formar matéria sólida suspensa ou precipitada. Tais ligantes são provenientes de fontes naturais ou antrópicas – por exemplo: matéria orgânica suspensa ou partículas minerais provenientes do arraste do solo. O complexo aparece na forma de partículas coloidais ou de partículas sólidas, geralmente insolúveis e menos biodisponíveis, e ficam suspensas na coluna d'água ou precipitam para os sedimentos;

- **Adsorção em partículas sólidas suspensas:** o íon livre é adsorvido na superfície de partículas suspensas na coluna d'água, tais como as partículas minerais (hidróxidos de ferro e manganês; argila, silte, silicatos etc.) ou as compostas pelos sólidos orgânicos suspensos;
- **Precipitação:** ocorre quando a concentração da forma dissolvida na coluna d'água supera o limite de solubilidade da forma sólida do metal;
- **Bioacumulação e biomagnificação:** ocorre quando a forma dissolvida do metal liga-se à matéria biológica sólida das plantas e dos microorganismos presentes no meio aquático, para se acumular depois nos organismos do seres superiores da cadeia alimentar (crustáceos, peixes, mamíferos, seres humanos);

Por exemplo, na coluna d'água pouco poluída natural com pH na faixa de 7 a 9, é encontrada uma razão de 4:1 entre o chumbo adsorvido em sólidos suspensos para o chumbo na forma dissolvida, e uma razão de 27:1 em águas urbanas mais poluídas (GETZ *et al.*, 1977). Segundo CHAPMAN (1992), mais de 50% dos metais dissolvidos presentes na coluna d'água de superfície são geralmente adsorvidos pelas partículas suspensas.

A determinação das concentrações de metais dissolvido na coluna d'água não é um método recomendado para monitorar a contaminação de um corpo aquático por metais traços, em função dos baixos teores encontrados e dos riscos de contaminação das amostras durante as diferentes fases da coleta e das análises (CHAPMAN, 1992). As concentrações de metais traços nos sedimentos superam por várias ordens de grandeza a concentração na coluna d'água e proporcionam uma medição mais representativa e mais espacial e temporalmente integrada, ou seja, com menor variabilidade espacial e temporal (HAYES e LECKIE, 1978; SALOMONS e FORSTNER, 1984; TUNCER *et al.*, 2001; NEWMAN e WATLING, 2007).

A Tabela 2 mostra que podem existir diferenças notáveis entre os valores fixados para sedimentos poluídos no mundo, enquanto os valores em água de abastecimento são quase idênticos e próximos dos valores naturais (Tabela 3).

TABELA 2– VALORES GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE

País / Órgão de controle ambiental	Cr (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)
Valores naturais em água doce no mundo	<20	<20	<25
USA: EPA não poluído	< 25	< 20	< 40
USA: EPA poluído	> 75	> 50	> 60
Holanda: DUTCH CIRCULAR 02/2000 Valor de alerta	100	N.D	85
Holanda: DUTCH CIRCULAR 02/2000 Valor de intervenção	380	N.D	530
Canadá: ONTÁRIO menor efeito	31	31	31
Canadá: ONTÁRIO limite de tolerância	111	0	250
França :Voie Navigables de France Não ou pouco poluído	<150	<50	<100
França : Voie Navigables de France Poluído ou muito poluído	>250	>150	>367

FONTE: DE PONTEVES e MEYBECK (2005); LE GOFF e BONNOMET (2004)

TABELA 3– VALORES GUIAS DE QUALIDADE DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO

País / Órgão de controle ambiental	Cr tot µg/L	Ni tot µg/L	Pb tot µg/L
Valores naturais em água doce no mundo (mínimas e máximas)	(1-10)	< 10	(1-10)
WHO Guidelines for drinking-water quality 3 rd edition 1993	<50	<20	<10
Canadá: Drinking water quality guideline: maximum acceptable concentration 6 th edition 1996	<50	ND	<10
U.E: diretiva de qualidade das águas para consumo humano 11/1998	<50	<20	<10

FONTE: LE GOFF e BONNOMET (2004)

A presença dos metais não essenciais nos sedimentos também representa um risco ambiental potencial para o ecossistema aquático, pois os sedimentos de rio, além de sequestrarem e concentrarem os metais, podem atuar como uma nova fonte emissora de metais por vários anos após a contaminação inicial. Por exemplo, a baía de *San Francisco* na Califórnia continua contaminada pelo mercúrio descartado no início do século XX (NEWMAN e WATLING, 2004). No

Brasil, MOLISANI (1999) observou uma grande variação da biodisponibilidade do chumbo retido nos sedimentos em função das alterações físico-químicas do ambiente nas águas da porção inferior do rio Paraíba do Sul (RJ). Portanto, os compostos dos metais traços presentes nos sedimentos podem ser remobilizados por vários tipos de mudanças químicas ou físicas na coluna d'água (SALOMONS e FORSTNER, 1984; CALMANO et al., 1993; LANGMUIR *et al.*, 2004):

- **Mudanças no potencial redox** associadas à eutrofização do meio aquático. Os hidróxidos de ferro e manganês são parcial ou totalmente dissolvidos e parte dos metais traços incorporados ou adsorvidos são liberados na forma catiônica, como íon livre, mais biodisponível para a coluna d'água. Por exemplo, nas condições normais de potencial redox para águas doces de superfície (-250 a +350 mV) e de pH (6,5-8), o chumbo se encontra ligado com carbonatos e sulfetos. Quando o potencial redox aumenta, a forma de íon livre predomina (Figura 2);

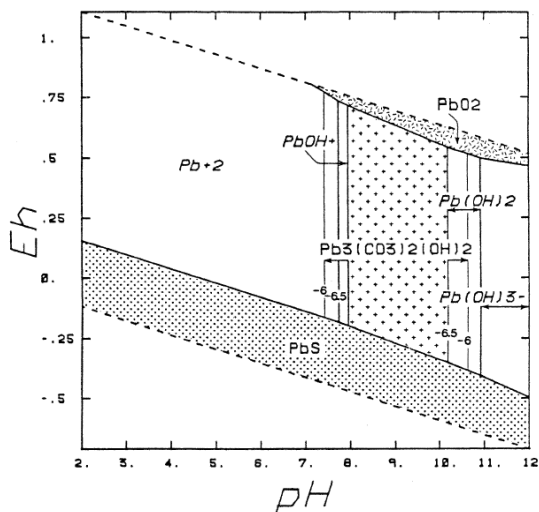


FIGURA 2 – DIAGRAMA pH – REDOX PARA O CHUMBO

FONTE: LANGMUIR *et al.*, (2004)

- **Mudanças nas concentrações dos maiores íons livres** (inorgânicos Ca, Mg, Na, K, Cl ou orgânicos SO_4^{2-} , HCO_3^-) em competição com os íons metálicos nos processos de sorção;

- **Redução do pH na coluna d'água** que leva a dissolução dos carbonatos e hidróxidos e ao aumento da desorção dos cátions metálicos devido

à competição com o íon H^+ . Tal redução pode ser causada pelo aumento da acidez da água de chuva na bacia, pela acidificação do rio por despejos industriais ou de esgoto, assim como pelo aumento dos teores de ácidos húmicos;

- **Aumento nas concentrações de agentes naturais ou sintéticos de complexação na coluna d'água** causado, por exemplo, pela mudança do padrão de consumo das populações ribeirinhas, ou pelo aumento das descargas de esgoto bruto. Tais agentes podem formar complexos altamente solúveis e estáveis com metais traços, aumentando as formas biodisponíveis dos metais não essenciais na coluna d'água. Por exemplo, os ácidos fúlvicos naturais ou o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) podem formar complexos orgânicos altamente solúveis com o íon chumbo dissolvido;

- **Resuspensão das formas precipitadas de metal complexado ou adsorvido** por meio da ação da hidrodinâmica local ou perturbações físicas tais como enchente, dragagem, bioturvação (NEWMAN e WATLING, 2007);

- **A absorção dos metais biodisponíveis pela biota aquática**, tais como peixes e microcrustáceos. Essa biota vai absorver os metais retidos na superfície dos sedimentos contaminados, tornando-se assim uma fonte potencial de biomagnificação e de intoxicação dos seres vivos superiores da cadeia alimentar por metais traços (LE GOFF e BONNOMET, 2004).

2.3 METAIS TRAÇOS NA BACIA DO RIO PASSAÚNA

Em 2006, foram medidas concentrações particularmente elevadas de chumbo, cromo e níquel nos sedimentos em cinco pontos de amostragem na parte superior do rio Passaúna - Região Metropolitana de Curitiba. Os pontos estavam localizados entre as nascentes do rio e a entrada do reservatório do Passaúna (BOCALON, 2007). Entretanto, em três dos cinco pontos estudados, as concentrações de metais traços dissolvidos e particulados determinado na coluna d'água em janeiro de 2006 não apresentaram valores preocupantes (MEGER, 2007).

Comparando os valores encontrados por BOCALON (2007) e MEGER (2007) com os padrões nacionais e internacionais (Tabelas 4 e 5), pode-se observar que as concentrações atuais dos metais cromo, níquel e chumbo na coluna d'água do rio Passaúna não assinalam a existência de um risco de contaminação severa da água de abastecimento, por estarem abaixo dos

padrões nacionais e internacionais e na faixa dos valores naturais para águas de superfície.

TABELA 4 – COMPARAÇÃO DOS VALORES DE TRÊS METAIS NA ÁGUA DO RIO PASSAÚNA COM OS VALORES GUIAS

	Cr tot µg/L	Ni tot µg/L	Pb tot µg/L
Valores naturais em água doce no mundo (1) (mínimas e máximas)	(1-10)	< 10	(1-10)
Brasil: rio Passaúna 01/2006 (2) (mínimas e máximas)	(0,2-1,8)	(0,1-0,8)	(0,2-2,7)
Brasil : rio de classe 2 (3)	<50	<25	<10

FONTE: (1) LE GOFF e BONNOMET (2004); (2) MEGER (2007); (3) CONAMA n°375/2005

TABELA 5 – COMPARAÇÃO DOS VALORES DE TRÊS METAIS NOS SEDIMENTOS DO RIO PASSAÚNA COM OS VALORES GUIAS

	Cr (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)
Brasil: rio Passaúna em 03/2006 e 09/2006 (1) (mínimas e máximas)	(30-275)	(16-82)	(268-497)
Brasil: nível 1 para água doce baixa probabilidade de efeitos adversos (2)	37,3	18	35
Brasil: nível 2 para água doce prováveis efeitos adversos (2)	90	36	91,3

FONTE: (1) BOCALON (2007);(2) CONAMA n°344/2004

Entretanto, conforme a Tabela 5, alguns metais não essenciais apresentam teores significativos nos sedimentos do Passaúna que estão acima dos limites aceitáveis para sedimentos de água doce. Os teores estão acima do nível 2 da Resolução CONAMA n°344/2004, cujos valores concordam com os valores limites internacionais para sedimentos dragados (Tabela 2). Portanto, a presença significativa de metais traços nos sedimentos representa um risco ambiental potencial para o ecossistema aquático e, provavelmente, para o suprimento futuro de água de abastecimento a partir do reservatório.

Hoje em dia, alguns fatores poderiam indicar um aumento das fontes metálicas poluidoras na bacia, em particular:

- O reservatório do Passaúna foi recentemente avaliado como em via de eutrofização: meso eutrófico com índice de estado trófico entre 49,8 e 52,9 (XAVIER, 2005). Isso pode levar a uma queda do potencial redox do fundo do reservatório e liberar a forma catiônica dos metais sequestrados nos sedimentos;
- O crescimento populacional da bacia, associado à ausência de saneamento básico, pode levar ao aumento significativo das descargas de esgoto bruto clandestino, que está associado ao maior consumo de oxigênio para a degradação da matéria orgânica (XAVIER, 2005). Um ambiente aquático pobre em oxigênio pode levar a uma queda do potencial redox e redissolução dos metais retidos nos sedimentos para a coluna d'água;
- O desmatamento contínuo para uso agrícola do solo da bacia pode aumentar a magnitude e frequência das enchentes, assim como aumentar os fluxos de metais oriundos da agricultura por meio de aporte pela drenagem (SAUNITI, 2004).

Com base nos trabalhos de XAVIER (2005), BOCALON (2007) e MEGER (2007), existem várias fontes poluidoras naturais e antrópicas na bacia do rio Passaúna que poderiam explicar a contaminação dos sedimentos por metais traços, entre as quais destacam-se, particularmente, o chumbo, o cromo e o níquel, em função dos valores elevados encontrados nos sedimentos (BOCALON, 2007).

Entre as fontes poluidoras antrópicas presentes, é possível citar:

- **O lixiviado do antigo aterro sanitário da Lamenha Pequena**, estudado por BAGATIN (1988), pouco antes da criação do reservatório. Nessa época foram encontradas concentrações de chumbo entre 62 e 144 µg/L, de cromo entre 20 e 140 µg/L, todas acima dos padrões atuais do CONAMA nº 357/05 para água doce de classe II, rio com uso de abastecimento humano após tratamento, classe atual do Passaúna. Todavia, pesquisas recentes não permitiram comprovar o impacto do antigo aterro sanitário na contaminação dos sedimentos (BOCALON, 2007) ou do rio (MEGER, 2007), como apresentado nas Tabelas 4 e 5;

- **A influência do uso agropecuário dos solos** na contaminação do corpo hídrico por fertilizantes, corretores de acidez do solo e agrotóxicos (MEGER, 2007; XAVIER, 2005). Em 2000, mais de 20% da área da bacia tinha uso agrícola e 21,8% uso pecuário (MEGER, 2007);

- **Os efluentes industriais, pois ainda há algumas indústrias** na zona de estudo, tais como indústrias de papelão, alimentícias ou de mineração de cal e calcários. Também foram formuladas hipóteses da existência de pequenas indústrias clandestinas descartando efluentes altamente contaminados com metais traços como galvanoplastia, curtume e cerâmica na região do rio Ferrara, que desemboca no meio do reservatório (MEGER, 2007; XAVIER, 2005);

- **A presença da Rodovia Federal BR 277 Norte** com tráfego intenso, que pode contaminar o rio com os metais traços provenientes do desgaste dos pneus, das pastilhas de freio, das carrocerias e dos óleos lubrificantes. A contaminação de rios em torno das rodovias ocorre por meio da drenagem da água de chuva e da deposição das partículas atmosféricas de metais até 25m de distância da rodovia. Os principais metais encontrados nos primeiros metros nas margens das grandes rodovias são, geralmente, por ordem de importância, o chumbo, o zinco, o cobre, o cromo e o níquel (PAGOTTO, 1999);

- **A deposição de metais com as partículas atmosféricas.** As partículas de metais são emitidas para a atmosfera por fontes naturais, como incêndios de floresta e poeiras do solo; e por fontes antrópicas, como a mineração, a queima de combustível ou a fundição de metal. As partículas de metais têm uma meia vida atmosférica geralmente curta, entre 7 e 30 dias, e se depositam rapidamente no solo ou nos corpos aquáticos (LANGMUIR *et al.*, 2004);

Entre as fontes poluidoras naturais possíveis, pode-se citar a forte erosão na parte superior da bacia devido às chuvas fortes e à topografia acentuada, pois a maior parte da bacia superior apresenta declividades maiores ou iguais a 20% (XAVIER, 2005). Também fontes associadas às anomalias geoquímicas do solo com chumbo, cromo e níquel (Figura 3) poderiam integrar esta lista, pois teores elevados de metais provenientes de fontes naturais podem ser encontrados nos sedimentos com grande variação espacial, em função da ação erosiva e

caraterísticas geomorfológicas do solo e rochas da bacia (NEWMAN e WATLING, 2007).

Em função do apresentado, precisa-se adotar métodos de normalização para distinguir a contribuição antrópica da contribuição natural, denominado de *background* geoquímico, nos processos de contaminação metálica dos sedimentos. O método de normalização mais simples consiste em estabelecer a razão entre a concentração do metal estudado pela concentração de um outro elemento, muito comum na área de estudo, na mesma amostra. Esse elemento comum denomina-se *normalizer*, e geralmente o *normalizer* escolhido é o alumínio, o ferro (RUBIO *et al.*, 2000) ou o titânio, em função da sua respectiva abundância na área de estudo, desde que não seja conhecido como um contaminante antrópico local. Logo, tal razão é calculada com uma amostra de sedimento não poluído representativa do *background* geoquímico, denominada amostra natural, e depois com a amostra de sedimento a estudar. Enfim, a razão das concentrações metal/*normalizer* calculada para a amostra estudada é dividida pela razão da amostra natural para obter o fator de enriquecimento (*Enrichment Factor*). Um valor superior a 1 indica uma provável contaminação antrópica da amostra estudada, enquanto um valor inferior a 1 indica a ausência tal contaminação (SOARES *et al.*, 1999; NEWMAN e WATLING, 2007).

A análise dos dados geoquímicos disponíveis na parte superior da bacia do Passaúna, dividida em microbacias de 5,4km² de superfície média, para sedimentos de fundo (MINEROPAR, 2001) mostrou concentrações normais para os metais traços mais abundantes na crosta terrestre (Tabela 6). No entanto, as amostras de sedimentos coletadas pela MINEROPAR foram submetidas à abertura (extração) parcial com EDTA, para medir a fração mais biodisponível dos metais presentes nas amostras, o que poderia levar à subestimação das concentrações dos metais quando comparado com métodos de abertura mais completa com ácidos fortes, como foi realizado por BOCALON em 2007 (Tabela 5). Por outro lado, as sete amostras de sedimentos de fundo analisadas na parte superior da bacia pela Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais de São Paulo (CPRM/SP, 2002), por meio de abertura mais completa com ácido nítrico, revelaram faixas de concentrações em cromo, níquel e chumbo nitidamente abaixo dos valores médios e máximos obtidos por BOCALON (2007), apesar de ter empregado a mesma metodologia de digestão (Tabela 6).



FIGURA 3 – ANOMALIAS GEOQUÍMICAS EM METAIS NO ALTO PASSAÚNA

FONTE: SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (1999)

TABELA 6 – BACKGROUND GEOQUÍMICO DOS METAIS TRAÇOS NOS SEDIMENTOS DE FUNDO NA PARTE SUPERIOR DA BACIA DO PASSAÚNA

	Cd (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
Concentrações naturais típicas para sedimentos não contaminados Mundo (1)	0,2	0,3	0,2	0,2-5	7,4-53,8	47-50
Concentrações na parte superior da bacia do Passaúna abertura parcial com E.D.T.A (2)	/	0.8-2	9-15	1.7-2.9	4-7.5	4.8-20
Concentrações nos sedimentos localizados na parte superior da bacia do Passaúna abertura completa com HNO₃ (3)	<0.2	32-49	11-116	11-27	18-34	40-100

FONTE: (1) FÖRSTNER e WITTMAN (1983); (2) MINEROPAR (2001); (3) CPRM/SP (2002)

2.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS

Atualmente, existem vários métodos para a determinação de metais traços na coluna d'água ou nos sedimentos aquáticos (Quadro 1). A seleção de um ou outro método depende dos objetivos específicos da pesquisa. Por exemplo, depende se pretende-se medir os teores totais ou os teores por espécie de metal, das condições de medição no campo ou no laboratório, dos teores esperados, dos recursos financeiros disponíveis, do tempo e da facilidade de análise. A técnica analítica de referência para análises quantitativas de metais em laboratórios é a espectrofotometria de absorção atômica ou a espectroscopia a Plasma. Estas técnicas são fundamentadas na determinação da composição elementar de uma amostra pela análise do seu espectro de massa ou espectro eletromagnético. Porém, é necessária a preparação prévia da amostra a ser analisada, para deixar disponíveis as partículas de metais presas nas diferentes fases da amostra sólida (matéria orgânica, carbonatos, argilominerais, óxidos e hidróxidos, sulfetos ou silicatos). Tal disponibilização, feita por meio de reagentes e procedimentos químicos, é denominada “digestão”, “extração” ou “abertura” e pode ser: parcial (limitando-se a fração biodisponível do metal); sequencial (metal presente em cada fase da amostra sólida); ou total.

2.4.1 Abertura das amostras de água

De acordo com os procedimentos especificados no *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA, AWWA e WCPF, 1999), a digestão ácida com ácido nítrico concentrado é suficiente para amostras de água limpa e com matéria facilmente oxidável. Esse método é também o método de referência dos procedimentos analíticos da Agência Ambiental Americana EPA (métodos nº 3010 e 3020). Vários métodos de ataque ácido para determinação dos teores de metais traços na água existem na literatura científica. As técnicas mais comuns são:

MÉTODO	PREPARAÇÃO	DURAÇÃO	CUSTO	VANTAGEM	DESVANTAGEM	ESPECIAÇÃO
QUÍMICO (gravimétrica)	Sim	várias dezenas de minutos	baixo	Custo reduzido	apenas qualitativa dosagem com misturas pode ser complexa	SIM (qualitativa)
COLORI MÉTRICO VISUAL	Sim	várias dezenas de minutos	Muito baixo	Custo reduzido; Rapidez	para concentrações elevadas (> 10 mg)	SIM
AMPERO MÉTRICO	Dosagem e pesagem	várias dezenas de minutos	baixo	Amostra pequena para teores baixos (ppb ou ppt)	fragilidade do microeletrodo especificidade do eletrodo/ion metálico	NÃO
CROMATO- GRAFIA IÔNICA	Ajustagem da concentração dos íons	várias horas	Elevado (custo do aparelho)	Simplicidade Robustez Variedade de íons detectável	Limite de íons detectáveis para cada configuração	SIM
ESPECTRO-METRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (ppm)	Digestão ácida	várias horas	Médio	-Simplicidade -Seletividade -Custo razoável	Necessidade de conhecimento prévio dos elementos Destruição da Amostra	NÃO
ESPECTRO-METRIA DE EMISSÃO ATÔMICA (ppb)	Digestão ácida	várias horas	Elevado	-sensibilidade -Poucas interferências dosagem simultânea de x metais	Custo elevado Destruição da Amostra	NÃO
FLUORESCÊN- CIA DE RAIO X	Prensagem fundição	várias horas	Muito elevado (aparelho)	Espectro amplo de detecção	semiquantitativa	SIM

QUADRO 1 – COMPARAÇÃO DOS PRINCIPAIS MÉTODOS ANALÍTICOS DE MEDIÇÃO DOS METAIS TRAÇOS

FONTE :DI BENEDETTO (1997)

- **Digestão ácida simples:** Utilização de um único ácido concentrado (HNO_3) para atacar a matriz sólida da amostra. O método é descrito no *Standard Methods for the examination of water and wastewaters* como método nº 3030 E (APHA, AWWA e WCPF, 1999) ou nos métodos da EPA com algumas variações em função do tipo de equipamento: digestão para absorção atômica de chama nº 3010A e método para absorção atômica com forno de grafite nº 3020A (USEPA, 2007);
- **Digestão di-ácida simples:** Utilização de dois ácidos concentrados consecutivos (HNO_3 , HCl ou H_2SO_4) para atacar a matriz sólida da amostra. Este método é descrito no *Standard Methods for the examination of water and wastewaters* como método nº 3030 F (APHA, AWWA e WCPF, 1999) ou nos métodos da EPA nº 3005A como método de referência para análise com espectroscopia a plasma indutivamente acoplado (USEPA, 1989);
- **Digestão tri-ácida completa:** Utilização de três ácidos consecutivos (HNO_3 , HCl , HF) para atacar a matriz sólida da amostra. Este método é descrito no *Standard Methods for the examination of water and wastewaters* como método nº 3030 I (APHA, AWWA e WCPF, 1999), porém é pouco utilizado devido aos problemas de segurança vinculados à manipulação do ácido fluorídrico. Este método serve, sobretudo, para obter a abertura total de amostras de águas que contêm partículas minerais de sílica ou matéria orgânica dificilmente oxidável.

2.4.2 Abertura das amostras de sedimentos

As técnicas analíticas empregadas necessitam da destruição prévia de uma pequena porção da amostra sólida seca, devido ao ataque ácido da amostra sólida. Porém, este processo de “digestão ácida” da amostra traz riscos de contaminação por metais provenientes da vidraria e dos reagentes químicos empregados. Vários métodos de ataque ácido para determinação dos teores totais de metais no material sólido são apresentados na literatura científica. As técnicas mais comuns para digestão de sedimentos são:

- **Digestão ácida forte**, conhecida como « *hot plate aqua regia* ». Este método permite a recuperação dos metais biodisponíveis da amostra de sedimento, deixando de lado os compostos de metais com silicato, por não apresentar biodisponibilidade significativa. Este método é baseado na utilização de uma solução ácida forte, denominada “*aqua regia*”, composta por um volume

de ácido clorídrico por três volumes de ácido nítrico, seguido por um refluxo fechado com um volume de peróxido de hidrogênio. O método é utilizado tanto para análises por absorção atômica, de chama ou com forno de grafite, quanto para análises por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma, como o método N°3050B (USEPA, 1996). Porém, este método apresenta o inconveniente de recuperar de forma incompleta os metais cromo, níquel e bário, assim como os metais alumínio, ferro e manganês, além de não dissolver os compostos de metais com silicato, segundo a USEPA (1996a);

- **Digestão ácida total:** o método é idêntico ao método de digestão forte, mas emprega-se também o ácido fluorídrico para atacar os compostos de metais com silicato presentes na amostra sólida, como o método n°3052B (USEPA, 1996b);

- **Digestão ácida rápida,** conhecida como « *microwave aqua regia* ». Este método é uma variante dos métodos clássicos que utiliza um forno de micro-ondas e apresenta a vantagem de tornar a digestão ácida muito mais rápida, em torno de 30 minutos, contra duas a oito horas em chapa de aquecimento, como o método n°3050 ou 3051A (USEPA,1996c).

Um aspecto importante nos procedimentos de preparação das amostras de sedimentos de fundo reside na escolha das frações granulométricas a serem digeridas e analisadas, pois o tamanho da partícula tem uma influência forte na adsorção e na retenção de contaminantes na superfície dela. Com efeito, as partículas minerais de fração mais fina, como argila e silte, apresentam concentrações de metais maiores do que as partículas mais grossas, como areia e pedregulhos, pois as primeiras têm uma razão de superfície de adsorção de contaminantes por unidade de massa maior do que as últimas (HOROWITZ e ELRICK, 1987; BUBB *et al.*, 1991). Além disso, as partículas de argila geralmente apresentam uma grande carga elétrica negativa, o que favorece a adsorção superficial com os íons livres dos metais que apresentam cargas elétricas positivas (NEWMAN e WATLING, 2007).

A necessidade de se conhecer a fração quimicamente ativa para o transporte tem feito vários pesquisadores preferirem frações de grãos finos (< 63µm) para amostragem e análises de elementos traços (FÖRSTNER e SOLOMONS,1980; LACERDA *et al.*, 1990; TRUCKENBRODT e EINAX,1995;

SOARES, 1999). Por exemplo, nas frações de argila e silte das amostras de sedimentos coletadas no rio *Ria de Vigo* na Espanha, RUBIO *et al.* (2000) detectaram concentrações médias de alumínio, ferro, cobre e titânio, de cinco até sete vezes maiores do que nas frações de areias das mesmas amostras, e concentrações médias de chumbo e cromo quatro vezes maiores. No seu manual para análises de elementos traços nos sedimentos de fundo, a Agência Internacional da Energia Atômica (IAEIA, 2003) recomenda verificar se as frações mais finas da amostra representam pelo menos 40% do peso total seco da amostra para que sejam representativas da amostra total (frações finas e grossas).

2.4.3 Espectrofotometria de absorção atômica

A espectrofotometria de absorção atômica é um método de determinação quantitativa muito empregado na determinação de concentrações de metais traços no meio ambiente. O método apresenta uma grande seletividade, porém, em função da necessidade da escolha da fonte emissora, precisa-se ter conhecimento prévio dos elementos que se deseja determinar. O método apresenta um custo de uso de baixo a médio (ver comparação na Figura 8) e um uso prático bastante simples, com riscos de interferência reduzidos por ser um método de análise mono elemento.

A Espectrofotometria de absorção atômica (*Atomic Absorption Spectrometry*) é dividida em dois métodos principais (PERKIN ELMER, 2009):

O primeiro método é a absorção atômica de chama (*F.A.A.S* para *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), em que a absorção ocorre quando um átomo no estado fundamental absorve energia emitida por uma luz de comprimento de onda específico, que leva o átomo a um estado excitado. A quantidade de energia luminosa absorvida nesse comprimento de onda aumenta com o aumento do número de átomos do elemento estudado no caminho luminoso. A relação entre a quantidade de luz absorvida e a concentração dos elementos presentes em soluções padrões conhecidas permite determinar as concentrações em amostras desconhecidas pela determinação da quantidade de luz adsorvida pelas amostras. Um espectrofotômetro de chama é composto por (Figura 4):

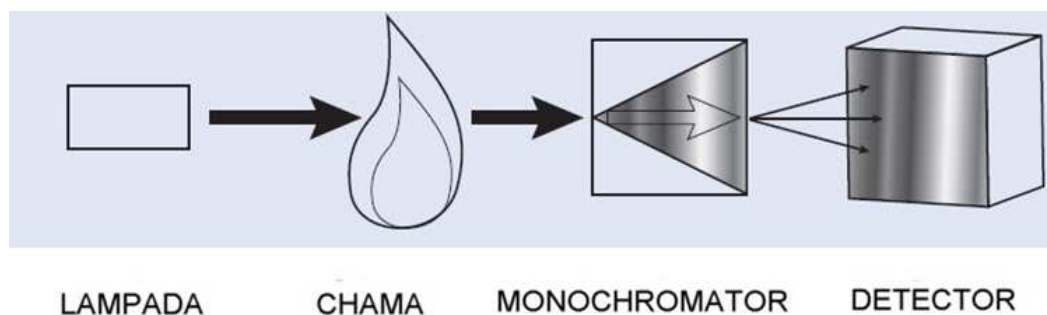


FIGURA 4– ESQUEMA DE UM ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA
 FONTE: PERKIN ELMER (2009)

- **Luz emissora primária**, uma lâmpada de cátodo-oco tipo *Hollow Catod Lamp* ou *Electrode-less Discharge Lamp*, de comprimento de onda específico para cada elemento a medir;
- **Fonte de átomo**, para produzir átomos livres a partir da amostra analisada. A energia de tal produção é fornecida pelo calor proveniente da chama de combustão de uma mistura gasosa de ar com acetileno ou de óxido nítrico com acetileno. A seleção da mistura gasosa depende do elemento estudado. A amostra analisada é introduzida em câmara de nebulização para ser vaporizada na forma de spray no interior da chama. A boca de combustão é alinhada para que o raio de luz passe no meio da chama em que a luz é absorvida;
- **Monocromador**, para isolar o comprimento de onda da luz a ser medida;
- **Detector**, para medir com precisão a luz recebida;
- **Bloco eletrônico** de processamento do sinal e de afixação.

O maior inconveniente da absorção atômica de chama está relacionado ao sistema de nebulização/combustão da amostra que é pouco eficiente, pois só uma pequena fração da amostra, aproximadamente 10%, realmente chega à chama onde a amostra atomizada passa rapidamente através do raio de luz. Isso leva a uma sensibilidade reduzida da técnica, com limite de detecção na faixa de 1 a 200ppb, conforme o elemento estudado (Tabela 7). Alguns procedimentos de referência para a utilização do equipamento, tais como a escolha da lâmpada e da mistura gasosa, de acordo com o elemento a analisar, são apresentadas no método nº 3111 do *Standard Methods for the Examination of Water and*

Wastewater (APHA, AWWA e WCPF, 1999) ou no método nº 7000.B RE V.2 da E.P.A , denominado método de aspiração direta (USEPA, 2007a).

O segundo método é a absorção atômica com forno de grafite (*G.F.A.A.S = Grafite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*). O método é baseado nos princípios da absorção atômica de chama, porém permite a atomização completa da amostra e o aumento do tempo de permanência da amostra atomizada no raio de luz. A amostra é introduzida diretamente em um tubo de grafite, em seguida este tubo é aquecido em diferentes etapas para eliminar o solvente (geralmente água, em temperatura de 110°C), e os componentes principais da matriz da amostra (geralmente a matéria orgânica, em temperaturas de 500°C - 600°C) até atomizar rapidamente o resto da amostra, a 2000°K - 3000°K (Figura 5). Os átomos livres emitidos pela amostra atomizada ficam retidos por um tempo significativo no tubo em que passa o raio de luz. Por isso, a sensibilidade e os limites de detecção são melhorados, de 100 a 1000 vezes, na faixa de 0,01ppb (para Cd) até 1ppb, quando comparados à absorção atômica de chama. Alguns procedimentos de referência para o uso do equipamento são apresentados no método nº 7010.B REV .0 (USEPA, 2007b) ou no método nº 1639 (USEPA, 2007c).

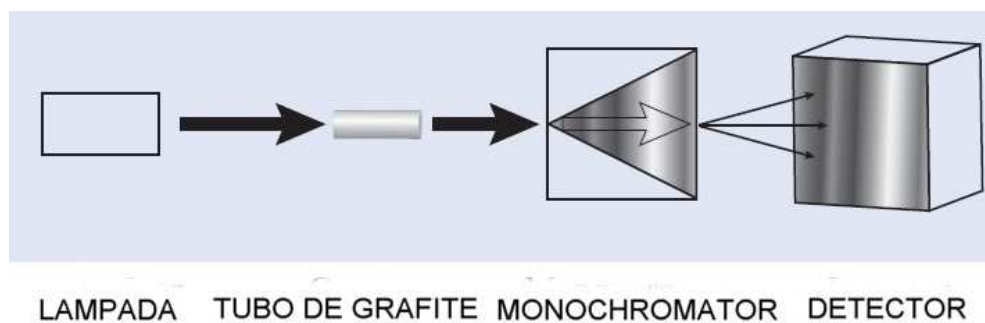


FIGURA 5 – ESQUEMA DE UM ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE

FONTE: PERKIN ELMER (2009)

2.4.4 Espectrometria com plasma

A espectrometria ou espectroscopia a plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma*) é uma técnica que não possui fonte emissora externa, pois é a amostra que fornece a fonte emissora de luz. Existem dois métodos principais:

A Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) é o primeiro método, onde a atomização completa dos elementos da amostra é obtida pela colocação da amostra numa fonte de plasma (plasma de argônio com temperatura entre 7000K e 10000K). As intensidades das luzes emitidas pelos elementos atomizados (átomos livres excitados) são medidas e depois comparadas com as intensidades de soluções *standards*. Um espectroscópio de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado é composto de (Figura 6):

- **Uma fonte de plasma** (gás ionizado a partir de um corrente de argônio submetido a um gerador de alta frequência), para atomizar completamente a amostra
- **Um espectroscópio** para separar os diferentes comprimentos de onda de luz emitidos pela amostra atomizada e dirigir os comprimentos de onda desejados até o detector
- **Um detector**, composto de um fotodetector para cada elemento analisado, transforma a energia luminosa recebida em um sinal elétrico cuja intensidade é proporcional à quantidade do elemento na amostra;
- um **bloco eletrônico** de processamento do sinal e de exibição dos resultados.

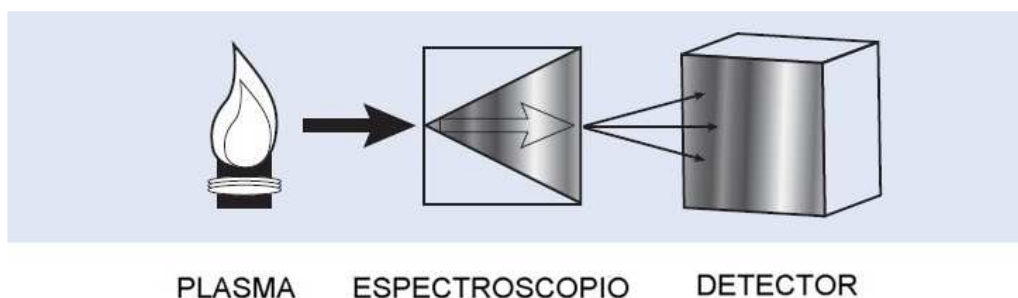


FIGURA 6 – ESQUEMA DE UM ESPECTROSCÓPIO DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA

FONTES: PERKIN ELMER (2009)

Alguns procedimentos de referência para o uso de equipamentos são apresentados no método nº200.7 (U EPA, 2001), método 6010C REV.3 (USEPA, 2007d), e no método 3120 apresentado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA e WCPF, 1999).

Na espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP/MS), os íons com carga simples, emitidos durante a atomização pelo

plasma dos elementos presentes na amostra, são conduzidos a um espectrômetro de massa por meio de um campo magnético. Os íons são separados conforme a razão massa/carga. Em seguida, os íons com razão massa/carga específica, isto é, aquela correspondente aos elementos a analisar, são conduzidos ao detector para determinar o número de íons presentes (Figura 7).



FIGURA 7- ESQUEMA DE UM ESPECTROMETRO DE MASSA COM PLASMA

FONTE: PERKIN ELMER (2009)

Por ser mais sensível do que o monocromador empregado na absorção atômica, o espectrômetro é mais específico e apresenta limites de detecção na faixa de 1 ppb a 1 ppt, além de permitir a especiação isotópica dos elementos analisados. Alguns procedimentos de referência para o uso do equipamento são apresentados no método nº 200.8 REV. 5.4 (USEPA, 1994) e 1638 (USEPA, 1996), para amostras de água, ou método nº 6020 REV.0 (USEPA, 1994), ou método nº 3125 apresentado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA e WCPF, 1999).

2.4.5 Critérios de seleção da técnica analítica

O custo para aquisição de um sistema completo de espectrofotometria atômica/espectrometria com plasma é proporcional à sensibilidade e à capacidade multielemento do método (Figura 8).

A seguir, são apresentadas algumas considerações relacionadas à escolha dos equipamentos.

- as análises de um número restrito de elementos requerem o uso de um método por absorção atômica, enquanto a espectrometria/espectroscopia com plasma indutivamente acoplado é mais adequada para a análise simultânea de vários elementos (maior rapidez).

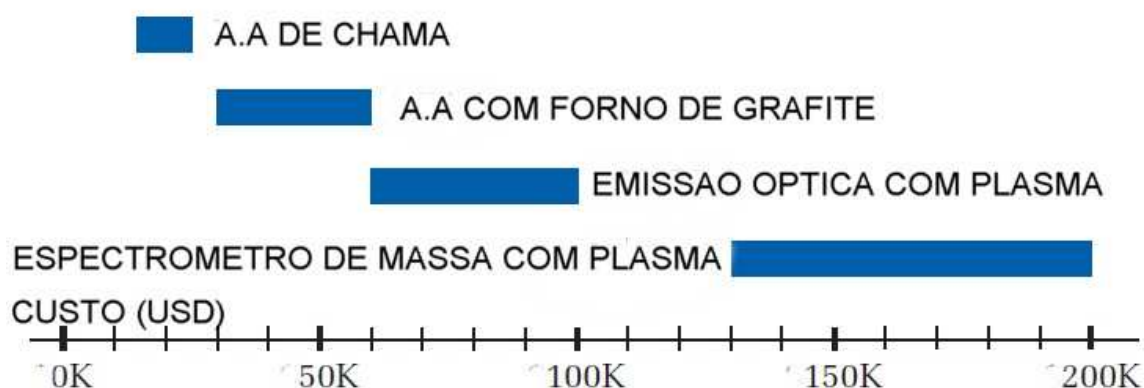


FIGURA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE OS CUSTOS DE AQUISIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

FONTE: PERKIN ELMER (2009)

- as análises de um número restrito de amostras requerem o uso de um método por absorção atômica, enquanto a espectrometria/espectroscopia com plasma indutivamente acoplado é mais adequada para análise de muitas amostras, em função da possibilidade de automatização das análises;
- as análises para elementos que apresentem concentrações superiores a 10ppb requerem o uso da absorção atômica de chama (*FAAS*) ou emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*ICP/OES*), enquanto a absorção atômica com forno de grafite (*GFAAS*) é indicada para concentrações menores do que 10ppb, e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (*ICP/MS*) para concentrações menores do que 1ppb;
- para análises de amostras com volume disponível menor do que 2mL, é indicado o uso da absorção atômica com forno de grafite (*GFAAS*), enquanto para volume maior do que 5mL, qualquer método pode ser empregado.

As concentrações de metais previstas nas amostras a analisar constituem um critério de escolha muito importante em função dos limites de detecção de cada equipamento, como foi ilustrado pela Tabela 7.

Os métodos de absorção atômica de chama (*F.A.A.S*) ou de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*ICP/OES*) parecem adequados para análises de metais totais nos sedimentos, devido a concentrações naturais maiores para os elementos traços nos sedimentos de fundo de rios de água doce. Portanto, os seis metais estudados no presente trabalho geralmente se encontram em concentrações naturais entre 10 e 100mg/kg de peso seco - em metais totais (LE GOFF; BONNOMET, 2004),

concentrações que foram verificadas no *background* geoquímico da bacia do Passaúna (Tabela 6).

TABELA 7 – COMPARAÇÃO ENTRE OS LIMITES DE DETECÇÃO POR ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

ELEMENTOS ESTUDADOS	F.A.A.S µg/L	G.F.A.A.S µg/L	ICP/OES µg/L	ICP/MS µg/L
Cd	1*-2	0.002*-0.1**	0,1*-4	0,0001*
Cr (tot)	3*-20	0.004*-1**	0.2*-7	0.04
Cu	1.5*-10	0.014*-1**	0.4*-6	0.004
Ni	6*-20	0.07*-1**	0.5*-15	0.004
Pb	15*-50	0.05*-1**	1*-40	0.005
Zn	1.5*-5	0.02*-0.05**	0.2*-2	0.002*

FONTE: método n°3010 (APHA, AWWA; WPC,1999), *:(PE RKIN ELMER, 2009); ** método n°7010 (USEPA, 2007)

Os métodos de absorção atômica de chama (F.A.A.S) ou de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) parecem adequados para análises de metais totais nos sedimentos, devido a concentrações naturais maiores para os elementos traços nos sedimentos de fundo de rios de água doce. Portanto, os seis metais estudados no presente trabalho geralmente se encontram em concentrações naturais entre 10 e 100mg/kg de peso seco - em metais totais (LE GOFF; BONNOMET, 2004), concentrações que foram verificadas no *background* geoquímico da bacia do Passaúna (Tabela 6).

2.4.6 Indicadores de contaminação metálica dos sedimentos

O uso de indicadores de contaminação metálica permite distinguir a contribuição antrópica da contribuição natural nos teores de metais encontrados nas amostras de sedimentos analisadas, geralmente pelo uso de valores de *background* geoquímico encontrados na literatura ou obtidos pela medição em áreas preservadas da ação antrópica na zona de estudo.

O Fator de Contaminação (FC) é obtido pela razão da concentração do elemento medida na amostra com a concentração de referência do elemento na área de estudo (Equação 1); ou seja, o *background* geoquímico definido para o

elemento. Entretanto, esse indicador supõe que a composição mineralógica e granulométrica de todas as amostras seja idêntica à da amostra de *background*.

Tal situação é raramente encontrada, como no caso do presente trabalho, o que levou a um desuso progressivo desse tipo de indicador. Um fator inferior a 3 mostra uma ausência ou quase ausência de poluição; entre 3 e 6 mostra que há uma contaminação notável; enquanto valores superiores a 6 assinalam uma contaminação muito forte dos sedimentos estudados (DE PONTEVES, MEYBECK, 2005 apud CARBALLEIRA *et al.*, 1997).

$$FC = C_n / C_{ref} \quad (1)$$

Em que:

FC = fator de contaminação da amostra;

C_n = concentração medida do elemento na amostra;

C_{ref} = concentração de background ou concentração natural do elemento na área de estudo

O Fator de Enriquecimento (*Enrichment Factor*), criado nos anos 70 por vários autores (GOLDBERG, 1972 ; CHESTER e STONE, 1973), é um indicador mais aceito do que o fator de contaminação, pois efetua a normalização com um outro elemento pouco antropizado da mesma amostra (ver parágrafo 2.3 e Equação 2). Tal normalização minimiza os efeitos das diferenças de mineralogia e de granulometria entre as amostras nos resultados obtidos. É recomendado escolher um elemento normalizador pouco antropizado, geralmente o alumínio, por ser considerado conservativo e pouco solúvel (SOARES *et al.*, 1999). Valores inferiores a 2 indicam uma ausência de poluição dos sedimentos pelo elemento considerado, enquanto valores superiores a 5 mostram uma poluição certa (Tabela 8). O uso desse indicador pressupõe que os metais são principalmente ligados com a fração argilosa da amostra, representada pelo teor de alumínio. Entretanto, a fração orgânica da amostra pode também concentrar os metais, levando alguns metais a apresentarem menos correlação com o alumínio do que outros em áreas não antropizadas. Assim, na bacia do rio Sena, DE PONTEVES e MEYBECK (2005) obtiveram melhores correlações entre a fração orgânica e os metais cádmio e mercúrio do que com a fração argilosa.

$$EF = \frac{C_n}{C_{ref}} \bigg/ \frac{B_n}{B_{ref}} \quad (2)$$

Em que:

EF = Fator de enriquecimento da amostra;

C_n = concentração medida do elemento na amostra;

C_{ref} = concentração medida do normalizer na amostra (aqui o alumínio ou ferro);

B_n = concentração de background ou concentração natural do elemento na área de estudo;

B_{ref} = concentração de background ou concentração natural do normalizer na área de estudo (aqui o alumínio ou ferro);

TABELA 8 – NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO EM FUNÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Valor do fator	Nível de Contaminação
EF < 2	Ausência ou enriquecimento mínimo
2 < EF < 5	Enriquecimento moderado
EF = 5-20	Enriquecimento significativo
EF = 20-40	Enriquecimento alto
EF > 40	Enriquecimento altíssimo

FONTE: LOSKA *et al.* (2002)

O **Index geoacumulativo (*Igeo*, index of geoaccumulation)**, criado por MÜLLER em 1969, é um indicador simples para quantificar a acumulação de metais nos sedimentos (Equação 3). Valores superiores a 2 mostram uma contaminação notável do sedimento, enquanto valores superiores ou iguais a 3 revelam uma contaminação forte (Tabela 9).

$$Igeo = \ln (C_n / (C_{ref} \times 1,5)) \quad \dots\dots\dots(3)$$

Em que:

Igeo = Index geoacumulativo da amostra;

C_n = concentração média do elemento na fração fina da amostra;

C_{ref} = concentração de background ou concentração natural do elemento na área de estudo;

1,5 = coeficiente de dispersão, para compensar as variações de background derivadas dos efeitos litológicos

TABELA 9 – NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO EM FUNÇÃO DO INDEX GEOACUMULATIVO

Valor do Index	Nível de Contaminação
$I_{geo} < 0$	Praticamente não poluído
$0 < I_{geo} < 1$	Pouco a moderadamente poluído
$1 < I_{geo} < 2$	Moderadamente poluído
$2 < I_{geo} < 3$	Moderado a fortemente poluído
$3 < I_{geo} < 4$	Fortemente poluído
$4 < I_{geo} < 5$	Forte a muito fortemente poluído
$5 < I_{geo}$	Muito fortemente poluído

FONTE: LOSKA *et al.* (2002) apud FORSTNER *et al.* (1993)

O **Index de poluição dos sedimentos (*Sediment Pollution Index*)** é um indicador multielemento, criado por SINGH *et al.* (2002), que permite ponderar o fator de enriquecimento de cada elemento metálico da amostra em função da sua toxicidade relativa (Equação 4). Assim, é possível estabelecer um veredito sobre a contaminação global da amostra de sedimento, pois um valor inferior a 2 indica um sedimento sano, enquanto um valor superior a 10 indica um sedimento perigoso para a biota aquática (Tabela 10). É importante ressaltar que esse indicador não inclui o mercúrio, apesar de esse elemento apresentar uma forte toxicidade, por ser um elemento de análise específica e delicada.

$$SPI = \sum (EF_m \times W_m) / \sum W_m \quad (4)$$

Em que:

SPI = Index de poluição dos sedimentos para o elemento considerado;

EFm = fator de enriquecimento da amostra;

Wm = peso de toxicidade específico do elemento: peso de 1 para cromo e zinco, de 2 para níquel e cobre, de 5 para chumbo e de 300 para cádmio

TABELA 10 – NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO EM FUNÇÃO DO INDEX DE POLUIÇÃO

Valor do fator	Nível de Contaminação
$0 < SPI < 2$	Sedimento natural
$2 < SPI < 5$	Sedimento ligeiramente poluído
$5 < SPI < 10$	Sedimento moderadamente poluído
$10 < SPI < 20$	Sedimento altamente poluído
$20 < SPI$	Sedimento perigoso, extremamente poluído

FONTE: DE PONTEVES, MEYBECK (2005)

2.4.7 Análises estatísticas

As análises estatísticas são ferramentas úteis para identificar os elementos que têm o mesmo comportamento no meio estudado, ou a mesma fonte de origem. Por isso elas trazem informações que possam ajudar a identificar melhor as possíveis fontes poluidoras ou as semelhanças de comportamento entre os parâmetros estudados. Por meio do software *STATISTICA 6.0* (StatSoft, Inc., 2001), foram feitas análises de correlação de *Pearson* e análises em componentes principais (PCA) sobre o conjunto de concentrações médias de metais nos 8 pontos de amostras em três coletas, ou seja, 24 concentrações.

A correlação de *Pearson* permite medir a intensidade e o significado estatístico de uma associação entre dos variáveis aleatórias. O valor do coeficiente de correlação obtido varia de -1 a +1, indicando respectivamente uma forte correlação positiva ou negativa entre as duas variáveis. Quando o valor do coeficiente for nulo ou próximo de zero, isso significa que a correlação é inexistente ou fraca (CHAPMAN, 1992).

As análises em componentes principais (PCA) têm como objetivo reduzir o número de variáveis em um conjunto de dados, preservando a maior parte das informações, por meio da determinação de combinações lineares das variáveis que capturem direções de variabilidade do conjunto de dados. Estas combinações lineares são representadas por um número discreto de componentes principais (CP), que permitam representar os dados originais, utilizando um número menor de componente do que o número de variáveis originais. A interpretação da PCA é feita em duas etapas (N'GUESSAN, 2008):

- A primeira etapa consiste em examinar a inércia de cada componente principal, onde a inércia é estimada por meio das autovalores de cada CP. A porcentagem de inércia de cada CP corresponde a proporção de informações descritas por ela. O critério de *Kaiser* (1961) define que só os principais componentes com uma inércia (autovalor) superior a 1 são interessantes e devem ser extraídos.
- A segunda etapa consiste em examinar os elementos (variáveis ou observações) que contribuem a construir os principais componentes extraídos, por meio de gráficos. Isso permite estimar a participação de uma determinada variável na formação de um componente principal.

2.5 MODELAGEM DAS CARGAS DE METAIS NO ÂMBITO DA BACIA HIDROGRÁFICA

2.5.1 Origem da modelagem

A modelagem das cargas de metais em uma bacia hidrográfica tem como objetivo principal o cálculo matemático da carga (massa de poluente por unidade de tempo, em kg/dia por exemplo) de um ou vários metais, sendo que esta carga pode estar associada a várias fontes, na totalidade da bacia estudada (Figura 9). Outro resultado comumente produzido está associado ao cálculo da carga por superfície, (taxa de aplicação superficial, ou seja, massa por área por tempo, em g ou kg/km²/ano, ver Figura 10), o que permite a estimativa da capacidade poluidora da bacia em relação ao poluente considerado, facilitando a comparação entre bacias com áreas diferentes.

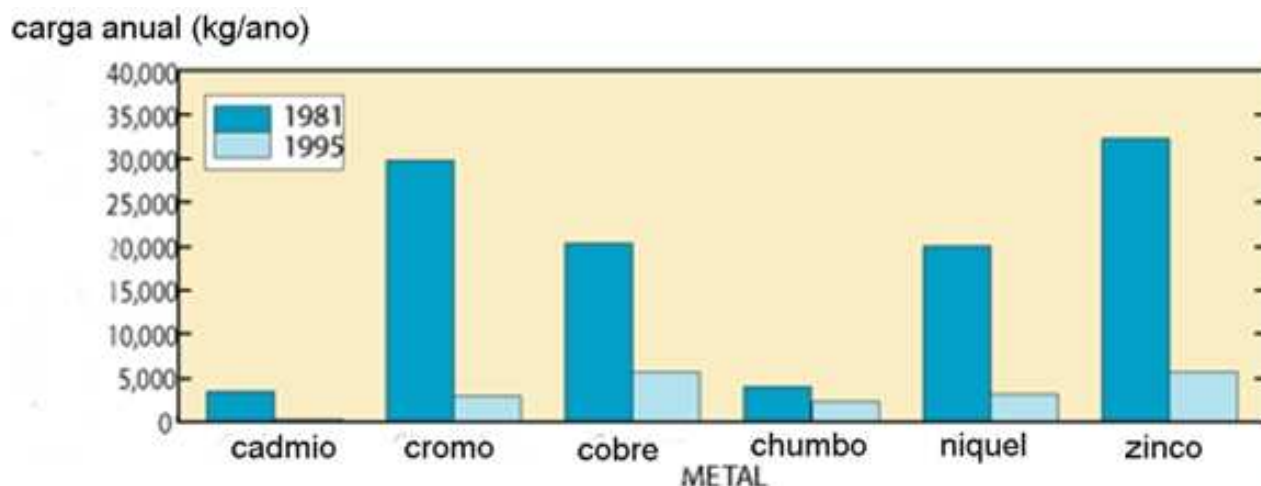


FIGURA 9 – EVOLUÇÃO DA CARGA ANUAL DE METAIS TRAÇOS DE ORIGEM INDÚSTRIAL NA PARTE SUPERIOR DA BACIA DO RIO MISSISSIPI, VALE DE LAS VEGAS – ENTRE 1981 E 1995

FONTE: STARK *ECT al.* (1998).

Na década de 1990, nos Estados Unidos, a evolução da legislação de proteção dos corpos hídricos popularizou o uso da modelagem de metais, pois instituiu o conceito de Carga Total Máxima Diária permitida por poluente (TMDL -, *Total Máxima Daisy Load*). Este conceito foi apresentado, pela primeira vez, na seção 303d do *Clean Water Act*, como generalização do conceito antigo de capacidade assimilativa de poluentes por um curso d'água. Isto, para que a concentração resultante de um determinado poluente permanecesse em um limite pré-determinado.

A novidade deste conceito está associada ao fato que à TMDL não são incluídas apenas as cargas provenientes de fontes fixas despejadas no rio, mas também as fontes naturais de poluição dos tributários e outras fontes difusas presentes na área total da bacia (WARD e BENAMAN, 1999).

Nesta época, diante da constatação que o controle das fontes poluidoras fixas não era suficiente para atingir os objetivos de melhoria da qualidade das águas superficiais, o uso da TMDL foi identificado como necessário. Por exemplo, nos EUA, apesar do sucesso do *Clean Water Act* em relação ao controle das maiores fontes fixas de poluição nas décadas de 1980 e 1990, entre 30% e 40% dos cursos d'água ficaram classificados como poluídos em 2006 por não terem sido atingidas as metas de qualidade da água estabelecidas.

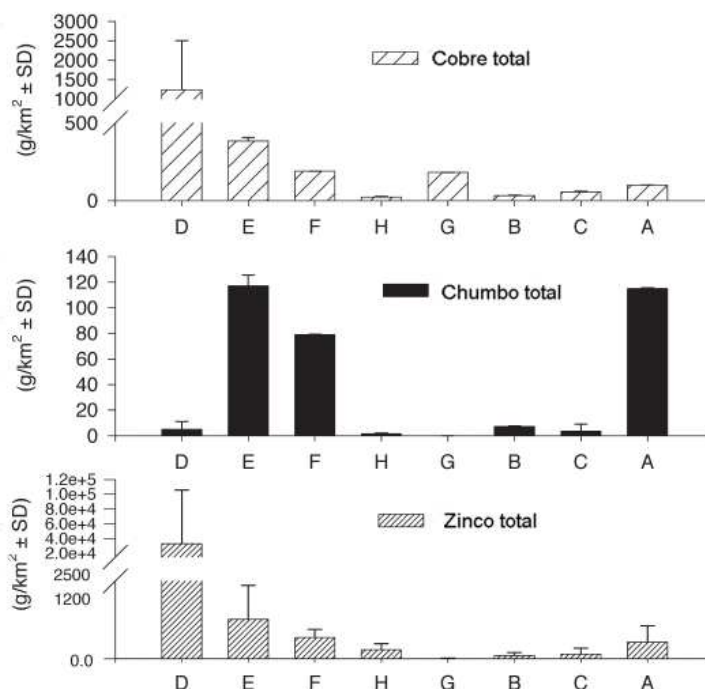


FIGURA 10 – CARGA UNITÁRIA DE COBRE, CHUMBO E ZINCO EM FUNÇÃO DO USO DO SOLO (A: RESIDENCIAL ALTO – B: RESIDENCIAL BAIXO – C: COMERCIAL – D: INDÚSTRIA L – E: AGRICULTURA – F: LAZER – G: TRANSPORTE – H: ÁREA VERDE) NA CIDADE DE LOS ANGELES – 2000/2001 E 2004/2005

FONTE: LIESL *et al.* (2006)

As pesquisas realizadas mostraram que a melhoria da qualidade das águas foi quase exclusivamente atingida pelos meios de controle das fontes fixas de poluição, enquanto as fontes difusas permaneceram como as maiores contribuintes da poluição do meio aquático, em particular a agricultura, a drenagem urbana e a herança da contaminação industrial passada pelos tóxicos que ficaram retidos nos sedimentos de fundo. Por conseguinte, o controle das fontes difusas de contaminação tornou-se o maior desafio do *Clean Water Act* por serem muito mais difíceis de identificar, fiscalizar e reduzir (COPELAND, 2008).

No entanto, o uso adequado do conceito de TMDL se tornou mais complexo, pois obrigou a levar em conta as condições hidrometeorológicas existentes (podendo apresentar uma forte variação temporal), assim como o espaço completo da bacia e dos tributários do rio estudado. Tal complexidade tornou quase obrigatório o uso da modelagem matemática no cálculo das TMDL.

2.5.2 Tipos de modelos disponíveis

Entre os modelos de qualidade da água existentes, aqueles que utilizam o cálculo da TMDL pertencem à família dos modelos de cálculo de carga na escala da bacia hidrográfica, diferentemente dos modelos que estavam focados apenas nos corpos receptores. Nestes termos, os modelos desenvolvidos apresentam vários níveis de complexidade, cada um com requisitos de dados de entrada, calibração, verificação e análise de sensibilidade de maior ou menor complexidade (USEPA,1997).

No Quadro 2, são apresentadas, resumidamente, as principais características dos principais modelos da EPA e os graus de complexidade para a solução do problema de contaminação hídrica. Assim, como pode ser observado, os modelos variam de complexidade média a elevada dependendo da exigência e disponibilidade de dados de entrada. Além disso, a maioria dos modelos de cálculo de carga na escala da bacia foram desenvolvidos para os macropoluentes comuns em rios (nitrogênio, fósforo, entre outros) com cargas medidas em toneladas por ano e, geralmente, não consideram os micropoluentes, tais como os metais traços, cujas cargas anuais são consideravelmente menores e são geralmente medidas em quilogramas por ano.

2.5.3 Escolha do modelo

A escolha do modelo deve estar baseada em critérios que satisfaçam o grau de conhecimento da bacia em estudo. Portanto, alguns critérios que auxiliam na tomada de decisão sobre o modelo a ser utilizado são apresentados a seguir:

- muitas vezes, em função da disponibilidade de recursos financeiros, o modelo deve ser de uso livre ou de domínio público;
- as características dos equipamentos e suprimento de necessidades em relação a suporte técnico, microcomputadores e periféricos devem ser compatíveis com o ambiente utilizado para a produção do modelo. Por exemplo, modelo disponível para ambiente PC/Windows, com um mínimo de documentação acessível, manual do usuário e suporte *on line*;

MODELO	DADOS DE ENTRADA	DADOS DE SAÍDA
MODELOS SIMPLES		
<i>EPA Screening procedure</i>	Uso do solo caraterísticas da bacia valores de carga média	Carga anual de poluentes e sedimentos
<i>Simple Method</i>	Precipitação anual Uso do solo Coeficiente de impermeabilização Concentração média de poluente por evento de chuva	Concentração de poluente na água de drenagem (anual ou por evento) Carga média de poluente (anual ou sazonal)
<i>Watershed</i>	Fator de erosão Uso e caraterísticas do solo Cargas unitárias de poluente	Carga média anual de poluentes
<i>WMM</i>	Uso e caraterísticas do solo Precipitação e evaporação anual Concentração média de poluente por evento de chuva Vazão de base do rio	Concentração de poluente na água de drenagem (anual ou sazonal) Carga média de poluente (anual ou sazonal)

MODELO	DADOS DE ENTRADA	DADOS DE SAÍDA
MODELOS INTERMEDIÁRIOS		
AGNPS	Caraterísticas e gestão da bacia, uso do solo Topografia e dados geomorfológicos Dados meteorológicos e hidrológicos	Cargas e concentrações de nutrientes, sedimentos, DCO e pesticidas Volume de escoamento
SLAMM	Precipitação horária Caraterísticas das fontes fixas e do solo, superfície, tráfego, impermeabilização	Carga de poluente por área de fonte poluidora
MODELOS DETALHADOS		
SWMM	Dados meteorológicos e hidrológicos completos Caraterísticas e uso do solo Coeficientes de decaimento dos poluentes Parâmetros de acúmulo e drenagem	Carga e volume de escoamento em contínuo ou por evento Transporte através do rio ou do reservatório
HSPF	Dados meteorológicos e hidrológicos completos Caraterísticas e uso do solo Coeficientes de decaimento dos poluentes Parâmetros de drenagem, Fator de carga Caraterísticas do corpo receptor	Séries temporal de escoamento e de carga de sedimentos e poluentes (N,P,DBO, pesticidas, metais) Análise dos impactos no corpo receptor

QUADRO 2 – COMPARAÇÃO DE ALGUNS MODELOS DE CÁLCULO DE TMDL

FONTE: O autor apud USEPA (1997)

- modelo reconhecido por modeladores da qualidade da água, sendo a existência de publicações baseadas neste modelo um dos indicativos;
- modelo simples, com requisitos de dados de entrada limitados, devido, muitas vezes, à ausência ou dificuldade de acesso aos dados relativos à contaminação por metais, assim como disponibilidade de dados hidrometeorológicos com escala temporal limitada, mês ou dia;
- modelo com capacidade de cálculo da carga de metais traços em escala anual ou sazonal;
- modelo com capacidade de apresentação de resultados visuais, mapas e gráficos.

Em função das características identificadas como necessárias e suficientes para satisfazer as necessidades de cálculo, um modelo que apresentou condições adequadas foi o *Pollutant Loading Application* (PLOAD) produzido pela Agência Ambiental Americana - EPA, pois é um modelo de uso livre: o PLOAD, que compõe o pacote BASINS (*Better Assessment Science Integrating point & Non-point Sources*) da EPA, esta disponível na Internet sem quaisquer restrições no endereço <http://www.epa.gov/waterscience/BASINS/>. Este modelo é disponível em ambiente PC/Windows, que processa os cálculos em ambiente WINDOWS 98/WINDOWS XP, acompanhado de manual do usuário disponível no endereço: <http://www.epa.gov/waterscience/BASINS/bsnsdocs.html#pload>; sendo que também é possível acessar *on line* alguns exemplos de aplicação do modelo e um portal de perguntas/respostas na Internet.

O pacote BASINS é amplamente reconhecido pela comunidade científica de gestão de recursos hídricos, sendo que o modelo PLOAD tem sido empregado como ferramenta de avaliação inicial para modelagens mais complexas nas bacias estudadas com as ferramentas do BASINS.

A revisão da literatura permitiu identificar publicações cujos resultados foram obtidos por meio da aplicação deste modelo, como, por exemplo, a estimativa das cargas anuais de metais traços drenados até a marina do porto de *Del Rey*, na Califórnia (USEPA, 2002); a estimativa das cargas de macronutrientes e sólidos totais nas bacias dos rios *Black*, *Belle* e *Pine*, no Michigan (SYED e JODOIN, 2006); a estimativa das cargas anuais de

macronutrientes, DBO e sólidos totais nas microbacias de *Hampton Roads*, na Virginia (WALBERG e TRIBO, 2007); a comparação das cargas anuais de fósforo calculadas pelo modelo PLOAD e P8 nas microbacias que alimentam o reservatório de *Swift Creeks*, localizado no município de *Chesterfield*, na Virginia (HARE *et al.*, 2007); e a estimativa das cargas anuais de macronutrientes, DBO e sólidos totais nas seis sub-bacias de *Gap Creek*, no município de *Okaloosa*, na Florida (HDR, 2008). Os cálculos das cargas anuais de macronutrientes sobre 16 anos na bacia do lago *Pomona*, no *Kansas* foram feitos com dois modelos simples e dois complexos, entre outros o PLOAD, e demonstram que o PLOAD forneceu resultados com uma precisão suficiente para tomar as decisões certas de despoluição (NEJADHASHEMI e MANKIN, 2007).

2.5.4 Apresentação do modelo PLOAD

O modelo PLOAD é baseado na interface do programa ARCVIEW GIS 3.1 (ESRI, 1999). As funcionalidades do ARCVIEW foram estendidas por meio da programação em linguagem AVENUE, para calcular cargas de poluentes na escala de uma bacia hidrográfica. Os dados numéricos necessários para os cálculos do modelo são os seguintes (USEPA, 2001):

- dados de espacialização, no formato ARCVIEW ou ARCINFO, limites geográficos e uso do solo da bacia;
- dados tabulares, no formato dBASE ou Excel. Tabela das concentrações médias, por evento de chuva, dos poluentes considerados, para cada tipo de uso do solo existente na bacia. Tabela de porcentagem de impermeabilidade em função do uso do solo. Tabela de eficiência de remoção dos poluentes considerados por tipo de medidas de remoção, lagoa, bacia de retenção. Tabela das cargas anuais dos poluentes considerados para cada fonte poluidora fixa da bacia.

O modelo produz três tipos de resultados: (1) a carga total de poluente na bacia hidrográfica estudada; (2) a carga de poluente por superfície da bacia hidrográfica estudada (Carga Unitária ou *Unit Loading*); (3) a concentração média do evento de chuva (CME ou EMC para *Event Mean Concentration*) na bacia hidrográfica estudada. A carga unitária de poluente tem a finalidade de quantificar a produtividade da microbacia para o metal estudado, independentemente da

superfície da microbacia. Portanto, este parâmetro é bastante utilizado para comparar a «produtividade metálica» entre bacias hidrográficas de superfícies diferentes. Os resultados são apresentados em tabelas e mapas.

O modelo PLOAD emprega o princípio do método simples (*Simple Method*), concebido por Schüeler em 1987, na bacia de *Washington DC*, para calcular as cargas de poluentes. Este é um método empírico, em duas etapas, validado pela EPA como uma ferramenta para a estimativa das cargas emitidas por fontes poluidoras difusas (USEPA, 1992). A primeira etapa do cálculo consiste na determinação do *coeficiente de escoamento Rvu* ponderado, de acordo com a equação empírica desenvolvida por *Shelley* em 1986, cujos resultados são referentes ao estudo de 44 bacias urbanas nos EUA (Equação 5). Este coeficiente estima o volume de poluente que vai escoar até o rio em caso de chuvas, pois o modelo não incorpora uma estimativa da relação precipitação-vazão.

$$RVU = 0.05 + (0.009 \times IU) \quad (5)$$

Em que:

RVU = coeficiente de escoamento por tipo de uso do solo (u), mm escoamento/mm chuva;

IU = porcentagem de impermeabilização por tipo de uso do solo, extraído da tabela de porcentagem de impermeabilidade fornecida como dado de entrada;

A segunda etapa leva ao cálculo da carga total do poluente considerado, por meio da soma das cargas obtidas para cada tipo de uso do solo (u) (Equação 6):

$$LP = \sum U (P \times PJ \times RVU \times CU \times AU / 1.000.000) \quad (6)$$

Em que:

LP = carga de poluente anual ou sazonal, kg/ano – estação;

P = precipitação média anual ou sazonal, mm/ano – estação;

PJ = taxa de temporal resultando em escoamento de superfície (0,9 à revelia, ou seja, 90% das chuvas geram escoamento superficial na área de estudo);

RVU = coeficiente de escoamento por tipo de uso do solo (u), mm
escoamento/mm chuva;

CU = Concentração média do evento para o uso de solo tipo (u), mg/L;

AU = superfície do tipo de uso do solo (u) na bacia estudada, em m^2

1.000.000 = o fator de conversão de mg para kg

Um estudo realizado por CHANDLER (1994), comparou os resultados de 124 modelagens de cargas de poluentes em quatro bacias hidrográficas norte-americanas que utilizaram o método simples e dois modelos mais sofisticados (HSPF e SWATT). O estudo mostrou que, para um total de 87 cenários modelados, em 70% dos casos os resultados de cargas calculadas pelo método simples eram próximos, até duas vezes maiores, em relação aos resultados produzidos pelos modelos mais complexos (Figura 11). Portanto, CHANDLER concluiu que, devido às incertezas presentes na estimativa das concentrações do escoamento superficial utilizadas como dados de entrada em todos os modelos, as respostas dos modelos não diferem significativamente, estando todas numa mesma ordem de magnitude. Haveria, assim, nesse caso, pouca razão quantitativa para a utilização de modelos mais sofisticados, de complexos algoritmos abrigando múltiplos parâmetros.

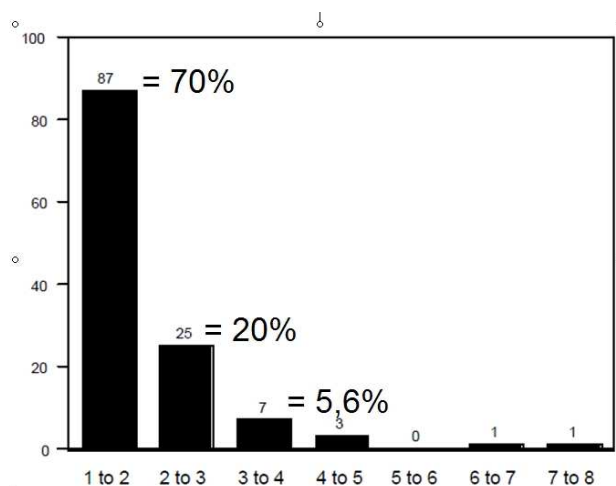


FIGURA 11 – RAZÃO DAS DIFERENÇAS ENTRE O MÉTODO SIMPLES E HSPF/SWATT (124 CASOS)

FONTE: CHANDLER (1994)

ENGLERT *et al* (1999) calcularam as cargas anuais de metais na bacia do rio *Tijuana*, no México por meio do método simples aplicado com um programa

GIS. Os autores mediram os teores de metais nos corpos de superfície da bacia e verificaram uma boa correlação entre as cargas modeladas e as cargas extrapoladas das medições de campo. Eles ainda destacaram o interesse do uso deste tipo de método para bacias rurais impactadas por fontes poluidoras difusas.

MENESES FILHO e TUCCI (2003) utilizaram o método simples para analisar três cenários de desenvolvimento na Bacia do *Arroio Moinho*, em Porto Alegre (RS). Neste trabalho os autores empregaram a técnica de Monte Carlo para levar em conta os três fatores que concorrem para a incerteza das variáveis de entrada do método: fragilidade nas estruturas dos modelos; procedimentos inadequados de calibração; e escassez de dados históricos representativos. Eles concluíram que a avaliação da carga difusa anual de poluente pode ser útil como parâmetro de decisão num consequente modelo custo-benefício. Com efeito, pela metodologia empregada (método simples e técnica de Monte Carlo), é possível avaliar se o risco de excedência de um certo nível de aporte de poluentes fosse capaz de comprometer os requisitos de qualidade definidos para o corpo de água receptor, em conformidade ao uso pretendido. Sendo conhecido o potencial de assimilação do manancial receptor para cada um dos poluentes, pode-se estabelecer a estratégia mais econômica para o tratamento.

Os critérios para escolher o método simples preferencialmente aos métodos de modelagem de cargas mais complexos são apresentados na Tabela 11, a seguir.

Em função do exposto, o uso do método simples no presente trabalho pareceu apropriado, devido à ausência de séries históricas de concentrações de metais para a zona de estudo. Além disso, a situação ambiental da bacia do Passaúna está compatível com os outros critérios de uso do método: impacto antrópico notável e crescente (ocupação urbana desordenada, atividades agropecuárias) e escoamento de base do rio fraco (XAVIER, 2005).

A integração do modelo PLOAD com o método simples no pacote BASINS teve como objetivo proporcionar uma ferramenta de avaliação rápida e barata do impacto das fontes difusas na bacia estudada e das medidas para reduzir tal impacto (USEPA, 2001). Do ponto de vista do usuário, a grande vantagem do

TABELA 11 – CRITÉRIOS DE SELEÇÃO DO MÉTODO SIMPLES PARA MODELAGEM DE CARGAS DE POLUENTES EM BACIAS HIDROGRÁFICAS

Indicado para	Não é recomendado para
<p>Avaliação rápida e de baixo custo de cargas de poluentes</p> <p>Ausência de pessoas qualificadas e experimentadas no uso de modelos complexos</p>	<p>Modelagem com disponibilidade de recursos financeiros, tempo e pessoas experimentadas</p>
<p>Avaliação de cargas em escalas temporais grandes (> 3 ou 4 meses)</p>	<p>Avaliação de cargas em escalas temporais curtas (1 mês <)</p>
<p>Não há necessidade de grande precisão nas estimativas de cargas</p>	<p>Avaliação de cargas de poluente buscando a melhor precisão</p>
<p>Ausência ou baixa qualidade/ disponibilidade de séries históricas de dados de calibração (meteorológicos, hidrológicos, concentrações de poluentes..)</p>	<p>Disponibilidade de séries históricas de dados de calibração de boa qualidade</p>
<p>Bacia de superfície reduzida (até 500 ha)</p>	<p>Bacia de superfície significativa (possíveis divergências nas CME para o mesmo uso dos solos)</p>
<p>Bacia com impacto antrópico notável (cargas da drenagem de superfície e fontes fixas >> cargas naturais do escoamento de base)</p>	<p>Bacia naturais (cargas naturais do escoamento de base >> cargas da drenagem de superfície e fontes fixas)</p>
<p>Situação ambiental simples na bacia estudada (uso possível de CME da literatura)</p>	<p>Bacia com situação ambiental complexa: fontes naturais de poluente, usos do solo e geomorfologia específicos, forte erosão (medição de campo CME e coeficientes de impermeabilização é necessária)</p>

Fonte: CHANDLER, (1994) - STORMWATER CENTER (2005).

modelo PLOAD reside na sua integração dentro do programa GIS ARCVIEW , pois automatiza os numerosos cálculos do método simples quando aplicados aos vários usos do solo da bacia estudada, por meio de uma interface gráfica simples.

A ausência de muitas referências de uso do modelo PLOAD para estimar cargas de metais na literatura científica é explicada (1) em função da maior preocupação com os cálculos de carga de elementos macropoluentes (fósforo, nitrogênio, SST...) recebidos pelos corpos hídricos, (2) pela simplicidade do modelo (*screening model*), que provavelmente não incentiva os utilizadores a publicar os resultados de um trabalho de rotina em revistas especializadas (3) pelo fato do PLOAD ser o modelo de “entrada” do pacote BASINS, ou seja, a primeira etapa da modelagem com modelos mais complexos como o SWAT (sendo publicados os resultados completos de carga fornecidos pelo SWAT).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, constará a descrição rápida da zona de estudo (localização, usos do solo, geologia, morfologia). Logo, na base desta apresentação e dos trabalhos anteriores, a lógica de amostragem escolhida para o presente trabalho será explicada, sendo apresentadas as características de cada ponto de amostragem. Em seguida, explicará-se os procedimentos de coleta de amostras de água e sedimentos, com ênfase nos métodos de minimização da contaminação das amostras. Finalmente, os diferentes procedimentos de preparação e análises de cada tipo de amostra (água e sedimento) empregado serão detalhados.

3.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Hidrográfica do Passaúna, sub-bacia do sistema hidrográfico do Alto Iguaçu e limítrofe com as sub-bacias dos rios Verde e Barigüi, tem área de drenagem de aproximadamente 214 km², localiza-se na porção oeste da Região Metropolitana de Curitiba, entre os meridianos 49°19'30" e 49°31'30" de Longitude Oeste e os paralelos 25°18'30" e 25°35'00" de Latitude Sul, no primeiro planalto paranaense, com variações de altitude de 875 a 1050 metros (Figura 13). A Bacia compreende parte dos municípios de Curitiba, Araucária, Campo Largo, Campo Magro e Almirante Tamandaré.

O Rio Passaúna nasce entre as Serras de São Luiz do Purunã e Bocaina, no município de Almirante Tamandaré, com percurso de 57 km até desembocar no Rio Iguaçu, incluindo um reservatório para abastecimento d'água com 11 km² de área alagada no nível operacional normal e volume útil de $48 \times 10^6 \text{ m}^3$ (MEGER, 2007). O rio tem como principais afluentes os rios Juruqui, Custódio, Cachoeirinha, Cachoeira, Ferraria e Taquarova pela margem direita, mas não apresenta afluentes significativos na margem esquerda (DIAS, 1997 apud FENDRICH, 1984). A vazão média do rio é de $0,86 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto seus tributários somam uma vazão média de $0,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, o rio Cachoeira respondendo por metade da vazão média total dos afluentes (XAVIER, 2005).

(intrusivas básicas) geralmente impermeáveis aos fluxos freáticos (MEGER, 2007 apud BIGARELLA, 1948). As formações superficiais variam de acordo com a gênese. Nos filitos, colúvios de espigão têm espessura reduzida, mais ou menos silico-argilosos com pequenos seixos quartzosos dispersos na matriz. Nas custas de quartzito, são arenosos com quantidades oscilantes de silte. Em ambos os casos, é pouca a quantidade de matéria orgânica. Sobre os filitos e carbonatadas ocorrem também colúvios de rampa espessos (1,5 e 3 metros respectivamente), constituído por argila ou sendo areno-siltico-argilosos. As carbonatadas dão origem a solos bem desenvolvidos, com horizontes separados (DIAS,1997). As rochas carbonatadas possuem alta permeabilidade e solubilidade com alta densidade de fraturas, cuja percolação abastece o aquífero do carst da região de Almirante Tamandaré.

A **formação Atuba** do tipo Gnáissico-Migmatítico, composta de rochas metamórficas do tipo quartzo-feldspático, com granulometria areno-siltosa constante e granulometria siltico-argilosa predominante (DIAS,1996). Possuem seixos pequenos de 0,2 a 1 cm dispersos na matriz, com pouca matéria orgânica. Essa formação abrange a maior parte da bacia do Passaúna (70%), com solos pouco desenvolvidos, pobres em matéria orgânica e alta suscetibilidade à erosão (SAUNITI, 2003). Na região da Colônia Tomás Coelho existe também gnaisses graníticos.

A **formação Guabirotuba**, composta de sedimentos com argilitos cinza-esverdeados a avermelhado, arenitos, arcóseos, siltitos e conglomerados (cascalhos), com granulometria areno-argilosa (MEGER, 2007 apud SALAMUNI 1962). Nessa formação, as argilas possuem uma textura extremamente fina e as areias apresentam grãos de feldspato e quartzo de até 2 mm de diâmetro. As argilas são os componentes mais abundantes e contêm os minérios esmectita, illita e caulinita. A presença de esmectita (montmorilonita) nas argilas lhes dá, além das características lisas e pegajosas, uma característica higroscópica (retração ou expansão em função da absorção ou perda da água), o que explica o caráter altamente erosivo da formação. Os sedimentos de superfície apresentam características caulínicas com coloração marrom-avermelhada em função da presença de óxidos e hidróxidos de ferro, sendo, neste caso, predominantemente de granulometria argilo-siltosa variegada. (VIANNA, 2000

apud BERG *et al.*, 1973). Segundo LICHT (2001), tais sedimentos são também uma fonte natural de cátion Al^{3+} nas águas de superfície da província geoquímica A9 (bacia de Curitiba).

Terraços aluvionares e aluviões atuais, compostos de sedimentos com camada superficial orgânica e de baixa densidade, intercalados com camadas de areia fina a grossa e cascalhos. Tais sedimentos são encontrados nos fundos de vale e nos principais afluentes (MEGER, 2007).

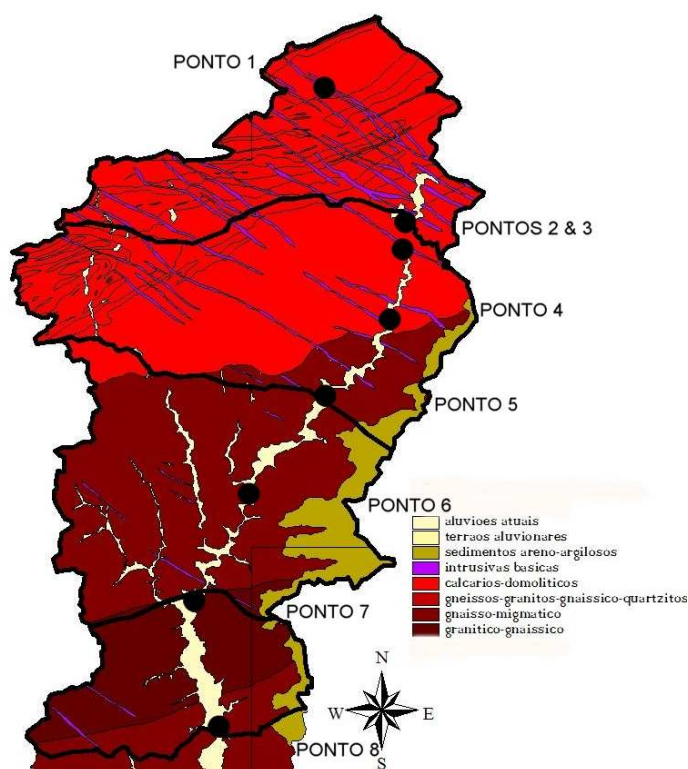


FIGURA 13 - GEOLOGIA DA BACIA DO PASSAÚNA A MONTANTE DO RESERVATÓRIO

FONTE : SUDERHSA apud MINEROPAR (2000)

No norte da bacia, entre os nascentes do rio e a Estrada do Cerne, onde se encontra a formação *Capiru*, a morfologia apresenta características montanhosas com forte declividade (Figura 14). Entre a Estrada do Cerne e a BR 277, onde a formação *Atuba* predomina, a morfologia apresenta colinas de topo arredondado. Na zona da formação *Guabirotuba*, localizada ao oeste dessa região, a morfologia apresenta colinas suaves de topos aplainados e vertentes íngremes de alta inclinação (bairros *São Braz* e *Butiatuvinha*). Os fundos de vale apresentam relevos planos e declividade muito baixa, zonas de ocorrência de sedimentos aluvionares (XAVIER, 2005).

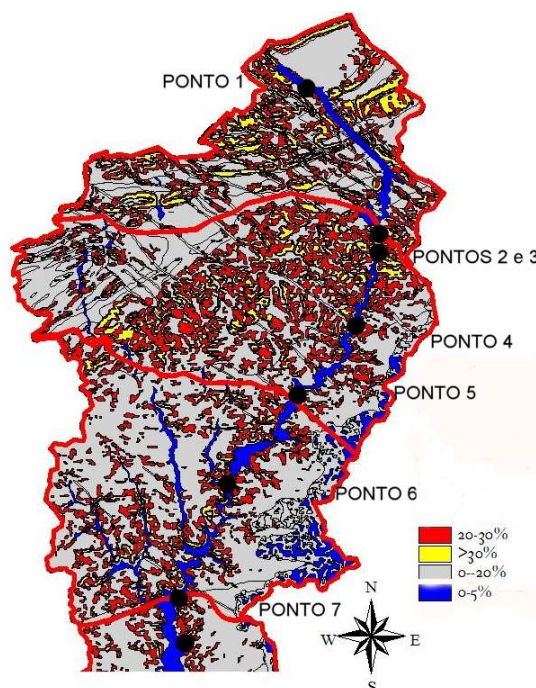


FIGURA 14 – DECLIVIDADE DA BACIA DO PASSAÚNA A MONTANTE DO RESERVATÓRIO

FONTE: SUDERHSA apud MINEROPAR (2000)

3.3 LÓGICA AMOSTRAL

O trabalho de amostragem visou monitorar o impacto dos seis metais traços selecionados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) sobre a qualidade da água e do sedimento do rio Passaúna, a montante do reservatório. Portanto, para obter uma informação mais completa sobre a dinâmica de contaminação por metais no ambiente aquático, as amostragens incluíram a determinação das suas concentrações na coluna d'água e nos sedimentos. A lógica da escolha dos pontos de amostragem residuiu na possibilidade de comparar as concentrações dos metais traços entre as diferentes características de usos do solo encontrados ao longo do trecho superior do rio Passaúna, ou seja, agrícola, urbano, campo e floresta. Além disso, os pontos de amostragem foram escolhidos com o intuito de que, quando possível, fossem os mesmos adotados em pesquisas anteriores recentes, realizadas neste trecho do rio (BOCALON, 2007; MEGER, 2007; DA SILVA, 2007), bem como aqueles utilizados como rotina de monitoramento pelo Instituto Ambiental do Paraná – IAP. A localização dos pontos escolhidos está apresentada na Figura 15. Finalmente, essa distribuição permitiu localizar dois pontos de amostragem em cada uma das quatro microbacias definidas no trabalho de modelagem.

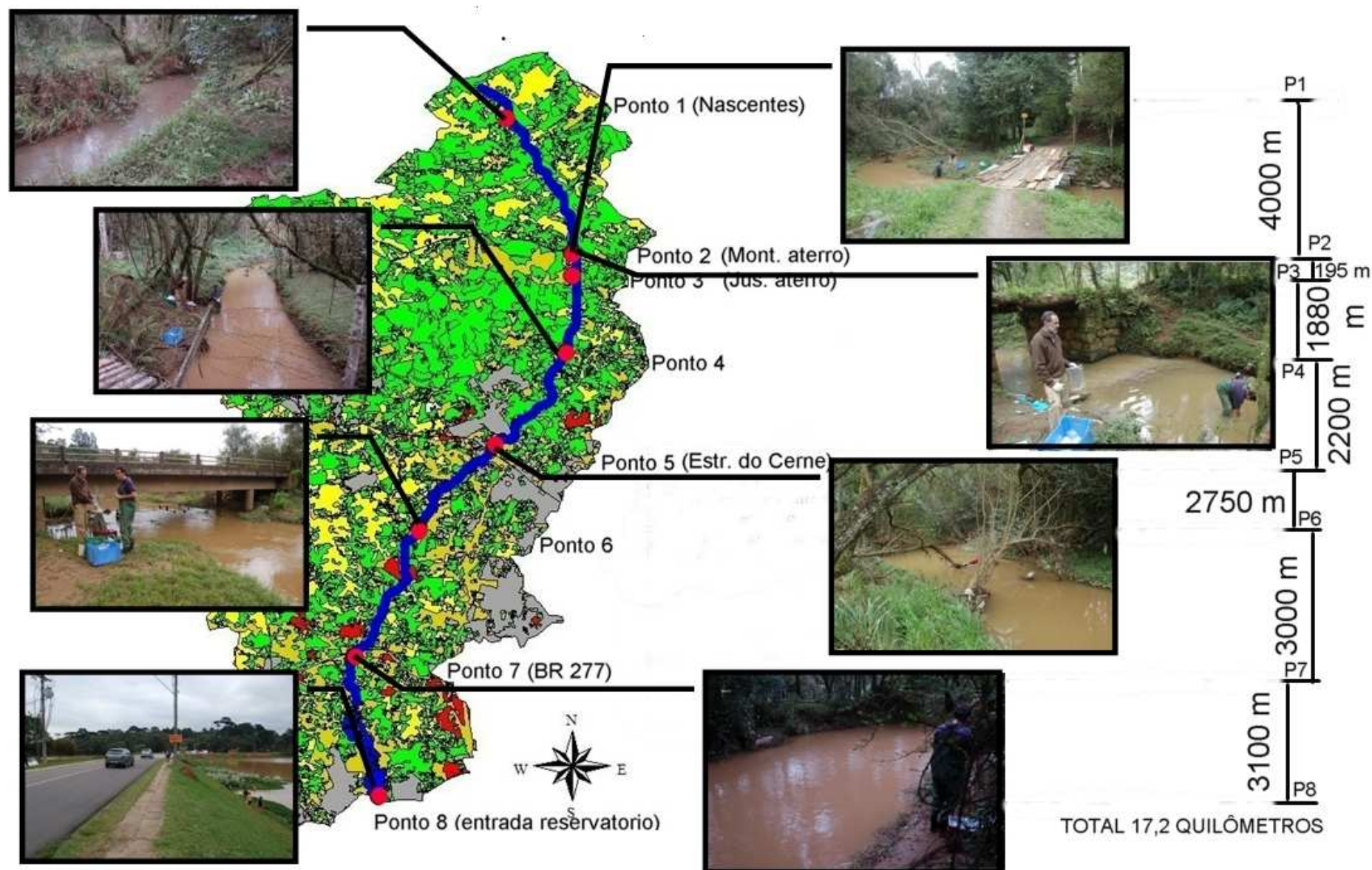


FIGURA 15 – LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

FONTE: O autor (2009)

PONTO 1: apresenta coordenadas geográficas para latitude e longitude 25°19'06,3" sul e 49°21'31,9" oeste, respectivamente. Este ponto está localizado a, aproximadamente, 1km das nascentes do rio Passaúna, no município de Almirante Tamandaré (Figura 16). A região é composta por grandes áreas de Mata Atlântica, com algumas pequenas propriedades rurais, com um local para "pesque-pague" localizada a 100m a montante do local de amostragem. Devido ao baixo impacto antrópico sobre o ambiente aquático nesta área, esta localização serviu de referência para estabelecer as concentrações naturais de metais traços no rio, denominado "*background*" geoquímico.

As amostras de sedimento foram coletadas a cerca de 30cm das margens, com profundidade entre 15cm na estiagem e 30cm em período de chuva. As amostras de água foram coletadas a cerca de 50cm da margem, à meia profundidade, ou seja, para esta distância das margens, entre 8cm na estiagem e 15cm em período de chuva.

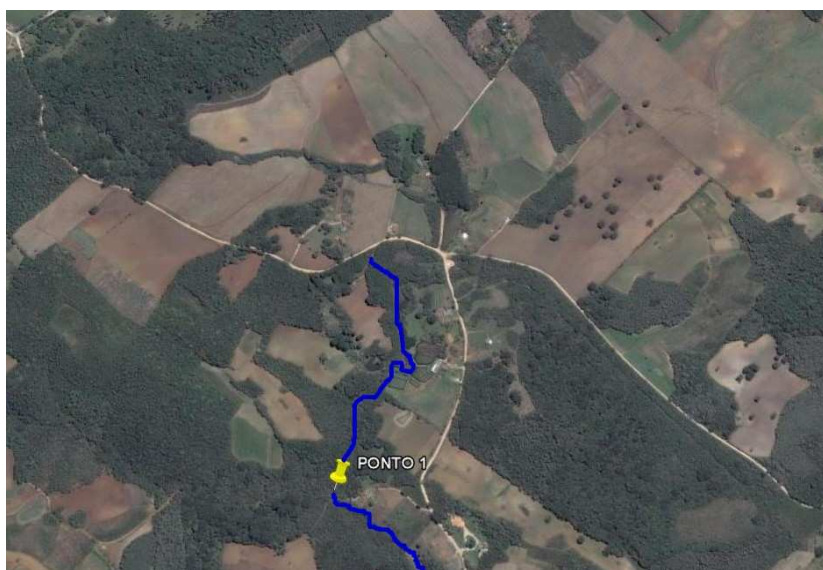


FIGURA 16 – LOCALIZAÇÃO DO PONTO 1

FONTE: O autor /Google Earth (2009)

PONTO 2: apresenta coordenadas geográficas para latitude e longitude de 25°21'1,44" sul e 49°20'24,3" oeste, respectivamente. Este ponto está localizado a poucos metros a montante do aterro sanitário desativado de Lamenha Pequena (Figura 17).

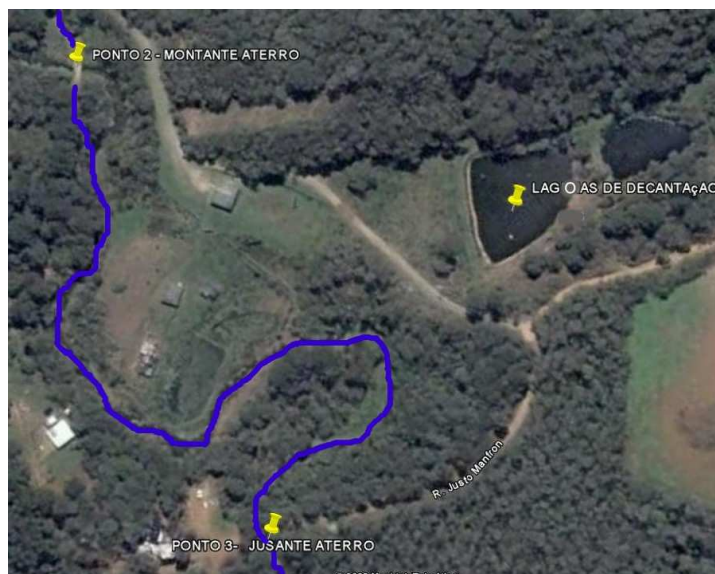


FIGURA 17 – LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS 2 E 3

FONTE: O autor / Google Earth (2009)

As amostras de sedimento foram coletadas a cerca de 30cm da margem, com profundidade entre 45cm na estiagem e 60cm em período de chuva. As amostras de água foram coletadas a cerca de 2,3m da margem, à meia profundidade, isto é, para esta distância da margens, entre 20cm na estiagem e 30cm em período de chuva.

PONTO 3: apresenta coordenadas geográficas para latitude e longitude de 25°21'7,00" sul e 49°20'26,00" oeste, respectivamente. Esse ponto está localizado a poucos metros a jusante do aterro controlado desativado da Lamenha Pequena (Figura 17). O entorno consta de algumas ocupações irregulares, suinocultura de pequeno porte e lançamentos de esgoto doméstico *in natura*. A existência de duas lagoas de lixiviado do aterro sanitário na margem esquerda do rio pode representar uma fonte de poluição metálica significativa.

As amostras de sedimento foram coletadas a cerca de 20cm da margem, Em profundidade entre 10cm na estiagem e 40cm em período de chuva. As amostras de água foram coletadas a, aproximadamente, 2,2m da margem, à meia profundidade, isto é, para esta distância da margens, 20cm na estiagem e 30cm em período de chuva.

PONTO 4: apresenta coordenadas geográficas para latitude e longitude de 25°22'07,1" sul e 49°20'32,7" oeste, respectivamente. Este ponto está localizado no município de Almirante Tamandaré, no bairro Lamenha Pequena, no final de

uma estrada de terra sem saída (Rua *Odin de Oliveira Pacheco*) ao lado da ponte de entrada de uma chácara (Figura 18). A região está inserida em área de Mata Atlântica, com baixa densidade ocupacional, presença de chácaras, e áreas agrícolas de pequeno porte.

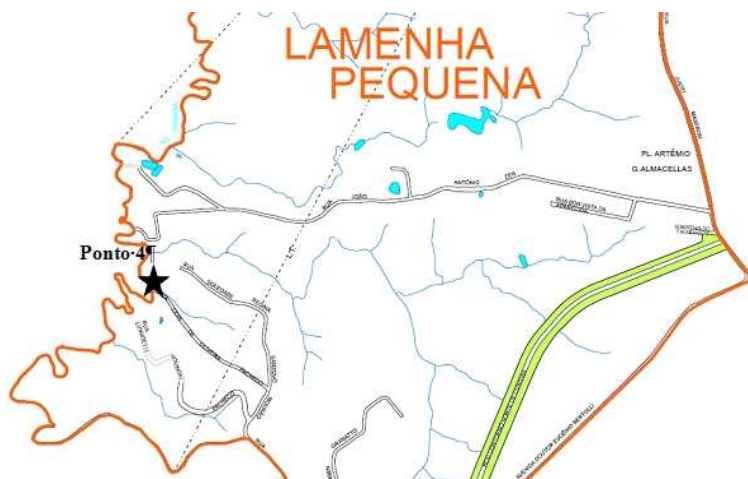


FIGURA 18– LOCALIZAÇÃO DO PONTO 4

FONTE: IPPUC (2005)

Neste ponto, as amostras de sedimento foram coletadas a, aproximadamente, 10cm da margem, em profundidade entre 70cm na estiagem e 90cm em período de chuva. As amostras de água foram coletadas a, aproximadamente, 1,5m da margem, à meia profundidade, ou seja, para esta distância da margens, entre 30cm na estiagem e 40cm em período de chuva.

PONTO 5: apresenta coordenadas geográficas para latitude e longitude de 25°23'02,6" sul e 49°21'32,2" oeste, respectivamente. Este ponto está localizado no município de Campo Magro, no bairro Jardim Cecília, à margem da rua que leva até o bairro saindo à direita da Estrada do Cerne (Figura 19). A região apresenta ocupação populacional intensa na margem do rio, com várias ocupações ilegais e lançamentos de esgoto doméstico *in natura*, fato que, de acordo com resultados da pesquisa de DA SILVA (2007), está associado a elevados índices de coliformes totais e termotolerantes na água.

As amostras de sedimento foram coletadas a, aproximadamente, 5cm da margem, em profundidade entre 60cm na estiagem e 120cm em período de chuva. As amostras de água foram coletadas a, aproximadamente, 30cm da margem, ou seja, para esta distância da margem, em profundidade entre 10cm na estiagem e 30cm em período de chuva.



FIGURA 19 – LOCALIZAÇÃO DO PONTO 5

FONTE: O autor / Google Earth (2009)

PONTO 6: apresenta coordenadas geográficas para latitude e longitude de 25°24'11,7" sul e 49°22'33,5" oeste, respectivamente. Este ponto está localizado no limite entre os municípios de Campo Magro e Curitiba, bairro Butiatuvinha, na ponte que cruza o rio no final da Rua *Brasílio Cuman* (Figura 20). De acordo com os dados de uso do solo fornecidos pela SUDERHSA (2000), a região apresenta ocupação populacional média com alguma atividade agropecuária próxima das margens.



FIGURA 20 – LOCALIZAÇÃO DO PONTO 6

FONTE: IPPUC (2005)

As amostras de sedimento foram coletadas a, aproximadamente, 10cm da margem direita, acesso pelos fundos da casa ribeirinha a ponte (Figura 16), com profundidade entre 10cm na estiagem e 30cm em período de chuva. As amostras de água foram coletadas a, aproximadamente, 5cm da margem, ou seja, para esta distância da margem, em profundidade entre 5cm na estiagem e 15cm no período de chuva.

PONTO 7: apresenta coordenadas geográficas para latitude e longitude de 25°25'40,1" sul e 49°23'17,5" oeste, respectivamente. Este ponto está localizado no norte do município de Curitiba, no bairro Riviera, próximo à Rodovia BR 277, no final da Rua *Felício Laskoski* (Figura 21).



FIGURA 21 – LOCALIZAÇÃO DO PONTO 7

FONTE: IPPUC (2005)

As amostras de sedimento foram coletadas a, aproximadamente, 10cm da margem, com acesso pela trilha na margem esquerda (Figura 15), após a ponte, com profundidade entre 80cm na estiagem e 130cm em período de chuva. As amostras de água foram coletadas a, aproximadamente, 30cm da margem, ou seja, para esta distância da margem, em profundidade entre 15cm na estiagem e 30cm em período de chuva.

PONTO 8: apresenta coordenadas geográficas para latitude e longitude de 25°27'20,9" sul e 49°22'54,7" oeste, respectivamente. Este ponto está localizado no limite dos municípios de Curitiba e Campo Largo, às margens do reservatório da Sanepar, abaixo da ponte que fica na continuação da Rua *Eduardo Sprada*, no bairro Augusta (Figuras 15 e 22). Esta área é bastante utilizada para lazer,

- pH da água e do sedimento, com pHmetro, equipamento da marca WTW, modelo pH 330i;
- condutividade, com condutivímetro, equipamento da marca SCHOTT, modelo HANDYLAB LF1;
- oxigênio dissolvido e saturação de oxigênio, equipamento da marca SCHOTT, modelo OX12/SET;

Os resultados das medições foram registrados em uma planilha de amostragem, para compilação futura dos dados (modelo em Anexo 1).

Preparação da coleta:

Os riscos de contaminação das amostras de água coletadas para análise de elementos traços, como os metais na coluna d'água natural, na faixa de concentração de ppb ou $\mu\text{g/L}$, são importantes e, portanto, demanda a adoção de medidas para prevenir tais contaminações, que podem levar à superestimação das concentrações por um fator de dez a cem dos teores de metais em águas superficiais, conforme apresentado por CHAPMAN (1992, apud MEYBECK e HELMER, 1989).

Assim, para minimizar os riscos de contaminação, todo o material de coleta e de preparação das amostras de água foi pré-lavado com detergente seguido por lavagem em solução ácida, 24 horas em solução de HNO_3 10%, diluição preparada com água destilada e deionizada; seguido por 48 horas em solução de HCl ultra puro 10%, diluição preparada com água ultra pura tipo I ASTM. Para minimizar o contato com o ar ambiente, potencialmente contaminado por metais traços, após secagem em ambiente fechado, o material foi envolvido em sacos ou filmes de polietileno e armazenado até o uso. Este procedimento foi derivado do Método nº1639 especificado pela Agência Ambiental Americana (USEPA, 1996).

As garrafas de coleta foram preenchidas com solução de HCl 1% até o uso. O ácido utilizado foi de grau “ultra puro”, com teores máximos de 1ppb para os metais estudados. A água empregada na última lavagem e na solução diluída de HCl foi do tipo I ASTM, ou seja, água ultra pura.

A seguir são apresentadas a lista dos materiais e reagentes utilizados nesta etapa.

Materiais:

- luvas de látex sem talco, para evitar a contaminação por zinco presente no talco;
- sacos plásticos de polietileno transparente, tipo *Ziplock*[®];
- pissetas;
- caixas de plástico transparente com tampa, com capacidade para 30 L, para soluções de pré-lavagem;
- rolos de filme de polietileno ;
- escova não metálica.

Reagentes:

- solução diluída de HCl (1%);
- detergente sem fósforo ;
- água deionizada (35L) ;
- água ultra pura tipo I ASTM (30L);
- HNO₃ concentrado P.A (concentração máxima de metais 1mg/kg);
- HCl concentrado, ultra puro (concentração máxima de metais 1ppb).

Para minimizar os riscos de contaminação, todo o material de coleta e de preparação das amostras de sedimento foi pré-lavado com detergente seguido de lavagem em solução ácida, por 72 horas em solução de HNO₃ 10%, preparado com água destilada e deionizada. Para minimizar o contato com o ar ambiente, potencialmente contaminado pelos metais traços, após a secagem em ambiente fechado, o material foi colocado em sacos de polietileno até o uso. Este procedimento foi derivado do Método nº 1639 especificado pela EPA (USEPA, 1996).

Adicionalmente, antes da secagem, os sacos de polietileno para coleta foram preenchidos com solução de HNO₃ diluído (1:1), conforme recomendado pelo Método nº1639 , da EPA (USEPA, 1996). O ácido empregado foi de grau analítico, com teores máximos de até 1mg/kg para os metais estudados.

Nesta etapa os materiais foram os mesmos apresentados anteriormente, enquanto os reagentes foram apenas o detergente sem fósforo, a água deionizada e o ácido nítrico concentrado de grau PA.

Coleta das amostras:

Em cada ponto foi coletado, manualmente, 1L de água por meio de amostragem simples, em garrafa plástica descontaminada (Figura 23). A coleta de amostras de água foi realizada à meia profundidade, no centro do canal, e contra a correnteza, pois a zona de máxima turbulência é mais representativa da qualidade média do material particulado. Após encher e tampar a garrafa, a amostra foi colocada num saco de polietileno fechado, conforme o procedimento “*clean hand – dirty hand*” da USEPA (Figura 24). Antes da coleta no ponto seguinte, as luvas foram trocadas.



FIGURA 23 – COLETA MANUAL DE AMOSTRA DE ÁGUA

FONTE: O autor (2009)



FIGURA 24 – PROCEDIMENTO PARA EVITAR A CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

FONTE: O autor (2009)

A coleta de sedimento foi feita numa zona de baixa turbulência do rio, com profundidade no fundo do rio entre 5 e 20cm para recuperar o material recentemente sedimentado. Em cada ponto foram coletadas, com draga manual tipo PETERSEN (Figura 25), um litro de sedimento composto por quatro subamostras de 250mL, homogeneizadas no local em uma bandeja plástica, como recomendado pela IAEA (2003), para rios com baixa profundidade e vazão. A homogeneização consistiu do descarte manual do material indesejável como folhas, detritos, pedregulhos. Em seguida, a amostra homogeneizada, aproximadamente, 1kg de material úmido, foi transferida para um saco de polietileno tipo Ziplock® (Figura 26) até o preenchimento completo. Uma amostra adicional, denominada “reserva”, com 40g de material úmido, foi transferida para um frasco de polietileno, para guardar em caso de problemas de contaminação durante as fases posteriores de análises.

Antes da coleta do próximo ponto, todo o material de coleta de sedimento (draga, bandeja de homogeneização, pá plástica) foi enxaguado com a água do rio e água deionizada. Para a amostragem de sedimento foram utilizadas luvas de látex sem talco, descartas após o uso em cada ponto e substituídas por luvas novas.

O Material empregado para a coleta de amostras de sedimento foi o seguinte:

- draga manual tipo Petersen;
- bandeja e pá plástica de homogeneização;
- sacos de polietileno transparente tipo Ziplock® ;
- pissetas com água deionizada.

Preservação das amostras coletadas:

Até a chegada no laboratório, as amostras de água foram preservadas a 4°C, em caixa de isopor. Para minimizar os riscos de contaminação e melhorar a segurança do usuário, a EPA sugere não acidificar as amostras em campo. Porém, a acidificação da amostra é necessária, pois permite eliminar os processos interferentes, como hidrólise, mecanismos de sorção (adsorção – dessorção) ou precipitação, que poderiam modificar as concentrações a serem determinadas.



FIGURA 25 - COLETA DE SEDIMENTO DE FUNDO

FONTE: O autor (2009)



FIGURA 26 – PROCEDIMENTO PARA EVITAR A CONTAMINAÇÃO DA AMOSTRA DE SEDIMENTO

FONTE: O autor (2009)

A filtração para a determinação de metais dissolvidos foi feita em laboratório, o que inviabilizou a acidificação das amostras de água no campo, pois tal acidificação destrói o equilíbrio entre as diferentes formas de metais, dissolvidos e particulados, na amostra. Portanto, este método de conservação só deve ser empregado para determinar os teores totais de metais na amostra bruta, ou na amostra previamente filtrada, que permita remover a fase particulada.

No laboratório, as amostras de água foram acidificadas com HNO_3 ultra puro (teores residuais de metais < 1ppb) para obter um pH inferior a 2, conforme recomendado pelo Método nº 1639 (USEPA, 1996). A subamostra destinada à análise de metais dissolvidos foi filtrada antes da acidificação. Logo após, as amostras foram colocadas na geladeira em temperatura máxima de 4°C e mantidas assim até o início das análises. As amostras foram analisadas no prazo de uma semana depois da coleta, conforme especificado para análise de elementos traços na água pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Método nº 3010 A (APHA, AWWA e WPC, 1999).

Até a chegada ao laboratório, as amostras de sedimento foram preservadas em caixa de isopor, com gelo, para manter a temperatura em 4°C. No laboratório, as amostras foram armazenadas em geladeira e mantidas na temperatura máxima de 4°C até o início da secagem, que foi realizado entre dois e quatro dias após o armazenamento a 4°C. O Método nº SW 486 (USEPA, 1997) especifica um prazo máximo de seis meses para análise de material sólido seco. As amostras de reserva e para análise de sulfeto foram congeladas para análise posterior.

Preparação das amostras de água:

Na chegada ao laboratório, uma subamostra de cada amostra de água foi submetida à filtração. Após um período entre 16h e 48h de preservação ácida a 4°C, em geladeira, a subamostra obtida por filtração, destinada à determinação dos metais dissolvidos, foi digerida para solubilizar a matéria sólida restante, isto é, lixiviar os metais traços associados às partículas, e remover a matéria orgânica por oxidação e volatilização. Uma outra subamostra, não filtrada, mas preservada em meio ácido a 4°C, foi submetida ao mesmo processo de digestão para análise dos metais totais (Figura 27).

Uma subamostra de cada amostra de água foi submetida à filtração a vácuo por meio de membranas de acetato de celulose, com porosidade de 0,45µm (THOMAS e MEYBECK, 1992). A vidraria utilizada para filtração e as membranas foram submetidas a uma pré-lavagem em banho de HNO_3 diluído e logo em banho de HCl ultra puro diluído, para minimizar os riscos de contaminação das subamostras filtradas.

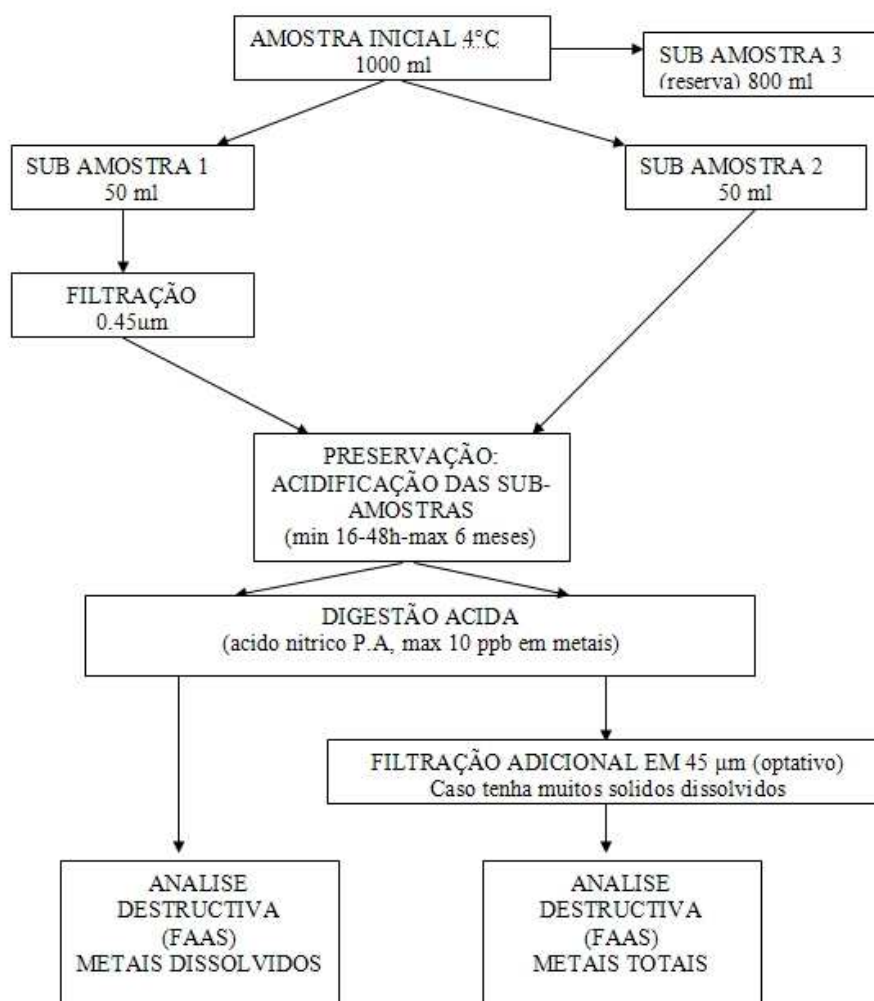


FIGURA 27 – ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

FONTE: O autor (2009)

O método escolhido para a abertura (digestão) das amostras de água foi a digestão ácida simples com HNO_3 , de acordo com o método nº 3030 E, especificado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA e WCPF, 1999), para análise em espectrofotometria de absorção atômica com chama (USEPA, 2007). Foi feita uma digestão única de cada amostra de água, pois não há riscos de interferência da matriz sólida da amostra como pode acontecer na digestão de amostras sólidas. As digestões foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental Prof. Francisco Borsari Netto – LABEAM, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da UFPR.

Análises da amostra de água:

O método escolhido para as análises de metais totais e dissolvidos nas amostras de água foi a absorção atômica de chama (FAAS). As análises de metais totais e dissolvidos nas amostras de água coletadas durante as três coletas foram feitas no laboratório ambiental do LACTEC com um equipamento de absorção atômica de chama (FAAS). O equipamento empregado, de marca *Perkin-Elmer* modelo 4100, apresenta limites de detecção de 10ppb ou 10µg/L, de 5ppb para cádmio e 50ppb para o níquel. Esses limites correspondem aos teores máximos permitidos (10µg/L) para água de classe II, segundo a legislação brasileira (CONAMA nº357/2005), salvo para o cádmio (1µg/L), e correspondem também as concentrações naturais dos metais estudados, entre 0.001 e 0.2µg/l em metais dissolvidos, e entre 1 e 10µg/L em metais totais (CHAPMAN, 1992 apud MEYBECK, 1988).

Preparação das amostras de sedimentos:

As amostras de sedimentos foram submetidas a várias preparações que visaram secar, peneirar ou determinar a granulometria das amostras de sedimentos, para possibilitar a determinação das concentrações de carbono orgânico, de umidade e de metais (Figura 28).

- A composição granulométrica do sedimento: a análise granulométrica de uma subamostra permite caracterizar a composição mineralógica da amostra de sedimento, além de verificar que a sub amostra contém um mínimo de 40% em peso seco de partículas finas: argila, silte e areia muito fina (malha de 0,177mm no presente trabalho). Caso contrário o peneiramento da amostra original deve ser feito com uma malha mais grossa (de 1mm no presente trabalho) para obter uma fração peneirada que representa 40% ou mais do peso seco da amostra original;
- A secagem da amostra foi necessária, pois as normas de análise de metais foram baseadas no peso seco da subamostra (peso do metal analisado por peso seco da amostra). Essa preparação permite também medir o conteúdo de água da amostra de sedimento (pesagem da amostra antes e depois da secagem), o que traz uma informação sobre o ambiente do sedimento. Por exemplo, um conteúdo elevado de água na parte fina do sedimento pode indicar

uma área de deposição ativa de material particulado, ou de mistura do sedimento por organismos.

- O peneiramento permite recuperar a fração mais fina da amostra antes da secagem e análises de metais, pois essa fração contém a maior parte dos metais traços retidos na fração siltosa e argilosa do sedimento (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2003 ; MOZETTO, 2001).

A **análise granulométrica das amostras de sedimento** foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR-UFPR), seguindo a norma NBR 7181/1982, através da técnica integrada por peneiramento e difração a laser. Inicialmente as amostras foram secas em estufa em 70°C, e então separadas, através de um quarteador do tipo Jones (Figura 29), em porções representativas, sendo em seguida peneiradas.

O peneiramento úmido consistiu da passagem da massa quarteada através de um conjunto de peneiras (marca *Bertel*) contendo telas com malhas padronizadas. O conjunto de peneiras foi montado colocando-se quatro peneiras uma sobre a outra, com a malha aumentando de baixo para cima, ou seja de 80, 42, 14 e 8 mesh segundo a escala de Tyler (correspondendo a diâmetros de 0,180; 0,355; 1,180 e 2,360mm). Para auxiliar este peneiramento das frações mais grossas, de diâmetro superior a 0,180mm (areia), utilizou-se água corrente. Procedeu-se, então, à separação do material em diferentes intervalos de tamanho de grãos, utilizando a escala granulométrica de Wentworth (Figura 30).

As frações mais finas de cada amostra, de diâmetro inferior a 0,180mm correspondendo às partículas de argila e silte, foram analisadas com analisador a laser (Granulômetro, marca *CILAS*, modelo 1064). No método de difração a laser empregado, as medições de tamanho são realizadas baseando-se na difração Fraunhofer, que é feita pela detecção do ângulo de difração de um feixe de luz que atravessa uma população de amostras contidas em uma célula ótica.

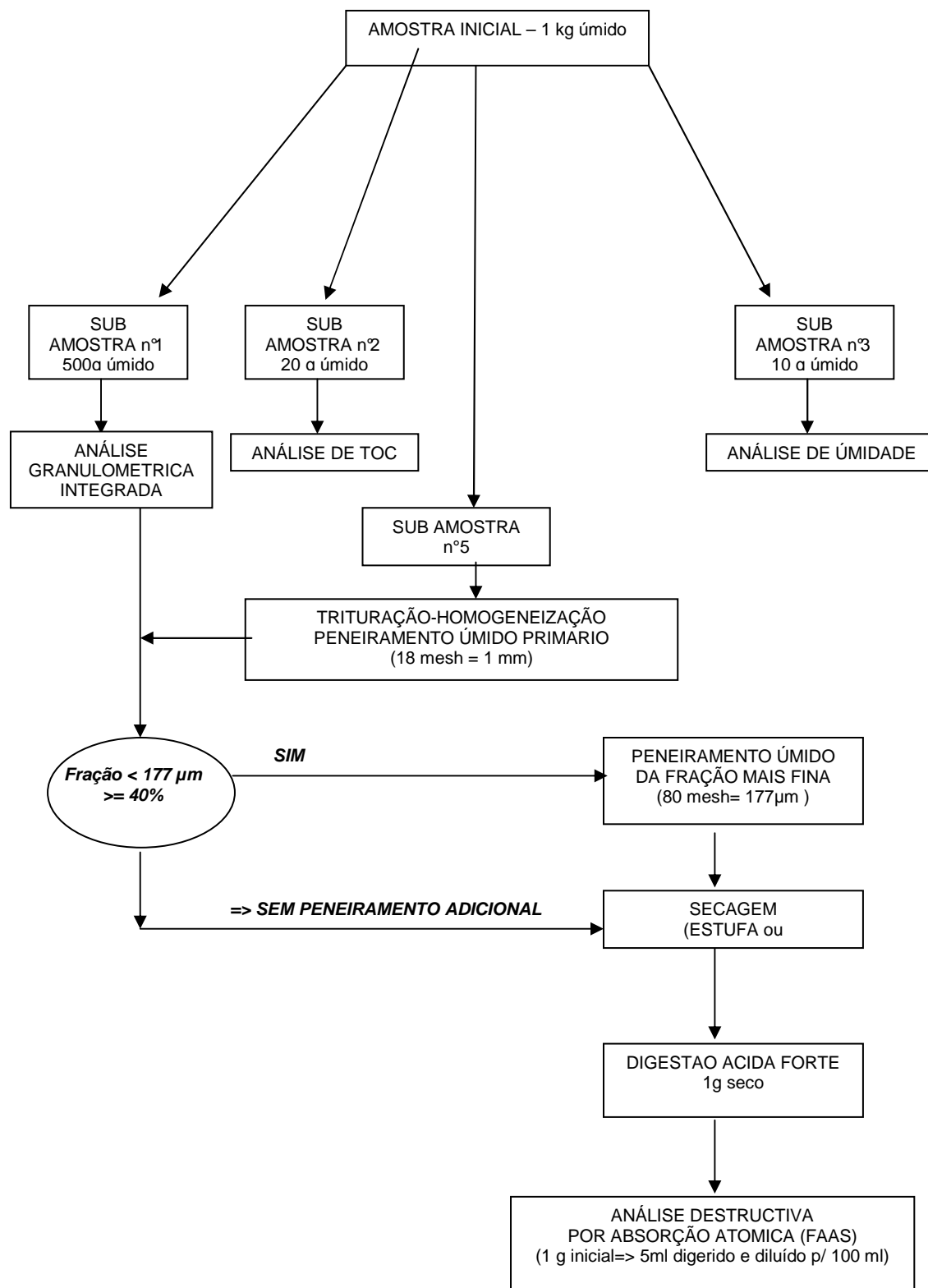


FIGURA 28 – ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

FONTE: O autor (2009)



FIGURA 29 – QUARTEAMENTO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

FONTE: O autor (2009)



FIGURA 30 – PEINEIRAMENTO ÚMIDO DAS AMOSTRAS

FONTE: O autor (2009)

A primeira etapa do peneiramento das subamostras destinadas às análises de metais consistiu em peneirar as amostras úmidas de sedimento com uma peneira de nylon de 1mm de malha (nº18 mesh na escala granulométrica de Wentworth) no local da coleta. Logo, se a composição granulométrica da amostra inferior a $177\mu\text{m}$ representasse mais de 40% da composição total da amostra, um segundo peneiramento úmido era feito no laboratório com uma peneira de nylon de $177\mu\text{m}$ de malha (nº80 mesh, ver Figura 31).

A secagem das subamostras destinadas às análises de metais foi feita em estufa, de parede não metálico, em 70°C, e às destinadas as análises de carbono orgânico total e umidade em estufa em 40°C.



FIGURA 31 – MATERIAL EMPREGADO PARA O PEINERAMENTO ÚMIDO DAS AMOSTRAS

FONTE: O autor (2009)

Análises das amostras de sedimentos:

Análise de carbono orgânico total nos sedimentos:

O conteúdo de carbono orgânico total (COT ou TOC = *Total Organic Carbon*) da amostra: a análise de COT permite determinar o conteúdo orgânico da subamostra. O Carbono orgânico total tem um papel importante na solubilidade dos metais nos corpos aquáticos por meio da regulação do potencial redox dos sedimentos de fundo. Nos sedimentos de rio, o COT é principalmente composto por detritos de vegetais (ácidos húmicos e fúlvicos, entre outros) drenados até o rio sob influência da erosão e do escoamento superficial, por excreções e decomposição de corpos de animais e, enfim por compostos orgânicos oriundos das atividades antrópicas (agricultura, esgoto, rejeitos industriais). O COT controla também a adsorção dos metais nos sedimentos devido às grandes capacidades de adsorção de micropoluentes apresentadas pelos compostos húmicos (OUYANG *et al.*, 2006 apud MOORE, 1989). O método empregado para análise de carbono orgânico total em amostras sólidas foi de combustão em alta temperatura de uma amostra seca de 10g, conforme os protocolos do laboratório escolhido (UFPR/LIF).

O carbono orgânico total (COT) foi determinado utilizando o método da combustão segundo a metodologia descrita no *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes* da Embrapa (SILVA, 1999). Inicialmente a amostra seca foi triturada com o auxílio de almofariz de porcelana e pistilo, para que atingisse granulometria fina. Logo após, foi submetida à análise do teor de carbono orgânico, empregando-se o analisador de carbono marca Leco, modelo C-144. Neste método, a amostra de material sólido é levada à combustão total sendo que um sensor infravermelho detecta a quantidade de dióxido de carbono (CO₂) gerado pela combustão, relacionando-o automaticamente com a quantidade de carbono elementar existente na amostra.

Análise de metais totais nos sedimentos por absorção atômica de chama:

Uma vez que as amostras foram peneiradas e secas, o procedimento de análise consistiu da aplicação do método de digestão ácida forte com chapa de aquecimento, conforme o método nº 3050B da EPA. (US EPA, 1996d). Esse método representa menor custo de análise e maior segurança do operador, pois descarta o uso de ácido fluorídrico, com o benefício de gerar menos sólidos dissolvidos que poderiam interferir nas análises por espectrometria. Além disso, trata-se da metodologia de referência da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo para extração de inorgânicos em amostras de solo, decisão da diretoria nº 195-2005- E (CETESB, 2005). O método de digestão foi empregado também no primeiro trabalho feito sobre a contaminação metálica dos sedimentos na zona de estudo do presente trabalho (BOCALON, 2007).

Para minimizar os riscos de contaminação devido à complexidade da matriz do sedimento analisado, as oito amostras e um branco analítico foram digeridos em triplicata por meio de cadinhos de Teflon e reagentes de grau analítico (ou seja, com concentrações residuais de metais < 0,1mg/kg), totalizando 27 digestões de sedimento em cada coleta. Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Netto, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da UFPR.

As análises de metais totais nas amostras de sedimento do rio Passaúna coletadas durante as três coletas foram feitas no laboratório ambiental da UTFPR com um equipamento de absorção atômica de chama (FAAS). O equipamento

empregado, de marca *GBC* modelo *Aventa*, apresenta um limite de detecção entre 0,02 e 0,05 mg/kg de peso seco, segundo o metal analisado. Esse limite é no mínimo 100 vezes inferior aos teores naturais mínimos dos seis metais escolhidos, sendo o *background* geoquímico entre 2mg/kg e 110mg/kg na zona de estudo, salvo para o níquel.

3.5 APLICAÇÃO DO MODELO PLOAD

O modelo estadunidense PLOAD foi empregado no presente trabalho para estimar as cargas de metais na zona de estudo. Portanto, este parágrafo apresentará (1) o método empregado para fazer a análise de sensibilidade do modelo PLOAD (2) os principais dados de entrada do modelo. Cada tipo de dado será apresentado, junto com a fonte de origem. Quando não houve disponibilidade dos dados (caso das cargas emitidas pelas fontes poluidoras fixas), será apresentada a metodologia que permitiu calcular essas cargas, geralmente na base de dados levantados na literatura.

Análise de sensibilidade :

A análise de sensibilidade tem como objetivo propiciar ao modelador entender o funcionamento do modelo utilizado e a representatividade dos dados, verificando a variação dos resultados associados a mudanças realizadas nos coeficientes internos ou nos dados de entrada, bem como quais variáveis são mais suscetíveis a essas alterações. No presente trabalho, foi escolhida a técnica de análise informal, devido à grande simplicidade do modelo. A análise informal consiste em rodar o modelo com diferentes valores de dados de entrada e interpretar se os resultados do modelo forem sensíveis a esta variação. Para facilitar a análise simultânea dos resultados, foi empregado o «Spider diagram» inventado por ESCHENBACH e Mc KEAGUE em 1989, sendo este diagrama adaptado para modelos simples, com número de parâmetros de saída limitados (a carga anual de metal, no presente trabalho). Ademais, devido a grande variedade das ordens de grandeza dos parâmetros de entrada, estes últimos foram normalizados a partir dos valores de base e dos valores máxima e mínima de cada um, conforme indicado por KLEIJNEN (1995). Os valores de base e faixa de variação de cada parâmetro foram determinados pelo estudo dos valores comuns encontrados na literatura local ou internacional (Tabela 12).

TABELA 12 – PARAMETROS DE ENTRADA DO MODELO PLOAD UTILIZADOS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Parâmetro de Entrada	Unidade	Valor de base	Faixa de variação
Concentração média do evento por uso do solo e metal traço considerado	mg/L	0,05	0,01 - 0,5
Porcentagem de impermeabilização por uso do solo	%	50	25 - 75
Taxa de temporal resultando em escoamento de superfície	sem	0,7	0,4 - 1
Superfície do tipo de uso do solo considerado	m ²	10000	1000 - 20000
Precipitação média anual	mm/ano	1250	500 - 2050

FONTE: O autor (2009)

Informações geográficas:

Para a utilização do modelo matemático PLOAD nas condições deste estudo, foram utilizados dados numéricos disponíveis na página da Internet da Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, para a bacia do Alto Iguaçu (SUDERHSA, 2000). Por meio do software ArcView GIS 3.2 (ESRI, 1999), os limites da bacia hidrográfica do rio Passaúna, os dados hidrográficos, rio, afluentes e represa; sistema viário e usos do solo foram extraídos de mapas digitais em escala 1:10000, referentes à bacia do Alto Iguaçu (SUDERHSA, 2000); na forma de documentos *shape* limitados aos limites físicos da bacia.

Informações meteorológicas:

Foram recuperados os dados de pluviometria entre 1998 e 2008 disponibilizados pela SUDERHSA para as duas estações pluviométricas localizadas na parte superior da bacia do Passaúna. Logo, foram calculadas as precipitações anuais médias em cada estação, para estabelecer um valor médio de precipitação anual na parte superior da bacia (Quadro 3).

Estimativa das fontes de poluição difusa:

O cálculo das cargas anuais de poluentes oriundas das fontes difusas é feito pelo PLOAD por meio da concentração média do evento (CME), do coeficiente de impermeabilização do solo, dos tipos de uso do solo presente na área de estudo e da precipitação anual média nessa área.

NOME DA ESTAÇÃO E Nº ANEEL	ANO											
	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	Média
JURUQUI (MONTANTE DO ATERRO SANITÁRIO) Nº 02549077	2154.5	1375.6	1557.4	2067.5	1635.3	1529.3	1520.5	1559.9	1262.1	1510.6	ND	1617.26
COLÔNIA DOM PEDRO (BR-277 MUNICÍPIO DE CAMPO LARGO) Nº 02549080	2262.,8	1416.,7	1506.,2	1964.,2	1938.,7	1428.,5	1452.,5	1658.,8	1255.,7	1769.,1	1474.0	1645,47
Precipitação média anual retida para modelagem (mm)	1631,3											

QUADRO 3 – PRECIPITAÇÕES MÉDIAS ANUAIS (mm) NA PARTE SUPERIOR DA BACIA DO PASSAÚNA ENTRE 1998 E 2008

FONTES: SUDERHSA/ANEEL (2009)

O modelo aplica o método simples (detalhado no parágrafo 2.5.4), conforme as seguintes etapas:

- cálculo do coeficiente de escoamento para cada tipo de uso do solo presente na zona de estudo. O cálculo é feito a partir do coeficiente de impermeabilização particular a esse tipo de uso do solo (ver Equação 5);
- cálculo da carga anual para cada poluente e cada tipo de uso do solo. O cálculo é feito a partir da precipitação média anual na área estudada, da CME do poluente considerado obtida para uso do solo considerado, do coeficiente de escoamento e da superfície do uso do solo considerado;
- cálculo da carga anual total para cada poluente na área de estudo, somando as cargas anuais do poluente obtidas para cada uso do solo presente na zona de estudo (ver Equação 6).

Usos do solo na parte superior da bacia:

Os dados de usos do solo foram fornecidos pela SUDERHSA, com base no levantamento aerofotogramétrico realizado em 2000. Os dados disponibilizados consistiram de uma pasta no formato SHAPE (.shp) com os dados geográficos de 21 tipos de uso do solo identificados na bacia do Alto Iguaçu. Para o desenvolvimento deste trabalho foi isolado um fichário com o uso do solo na bacia do rio Passaúna (Figura 40) e uma tabela com os códigos de uso do solo realmente encontrados nesta bacia, isto é, 17 códigos entre os 21 definidos pela SUDERHSA.

Para obter resultados de cargas de metais mais representativos por meio do modelo PLOAD, a parte superior da bacia do Passaúna, a montante do reservatório, com superfície de 10660ha, ou seja, 49,2% da bacia, foi dividida em quatro microbacias (Figura 32). Desta forma, cada microbacia apresenta um perfil diferente de uso do solo, o que permite estabelecer mais facilmente uma relação entre as cargas de metais calculados e os usos do solo. As superfícies e porcentagens de uso do solo de cada microbacia foram calculados por meio das ferramentas do ArcView GIS 3.2, na base dos dados de uso do solo fornecidos pela SUDERHSA (2000).

Microbacia 1 « Nascentes »: com superfície de 2.275 ha representa 10,5% da bacia, apresentando predominância de floresta (60%) e campos (11%).

A ação antrópica dominante é a agropecuária (28%), consistindo de pequenas propriedades rurais, cultura de batata e milho, e algumas chácaras (0,33%).

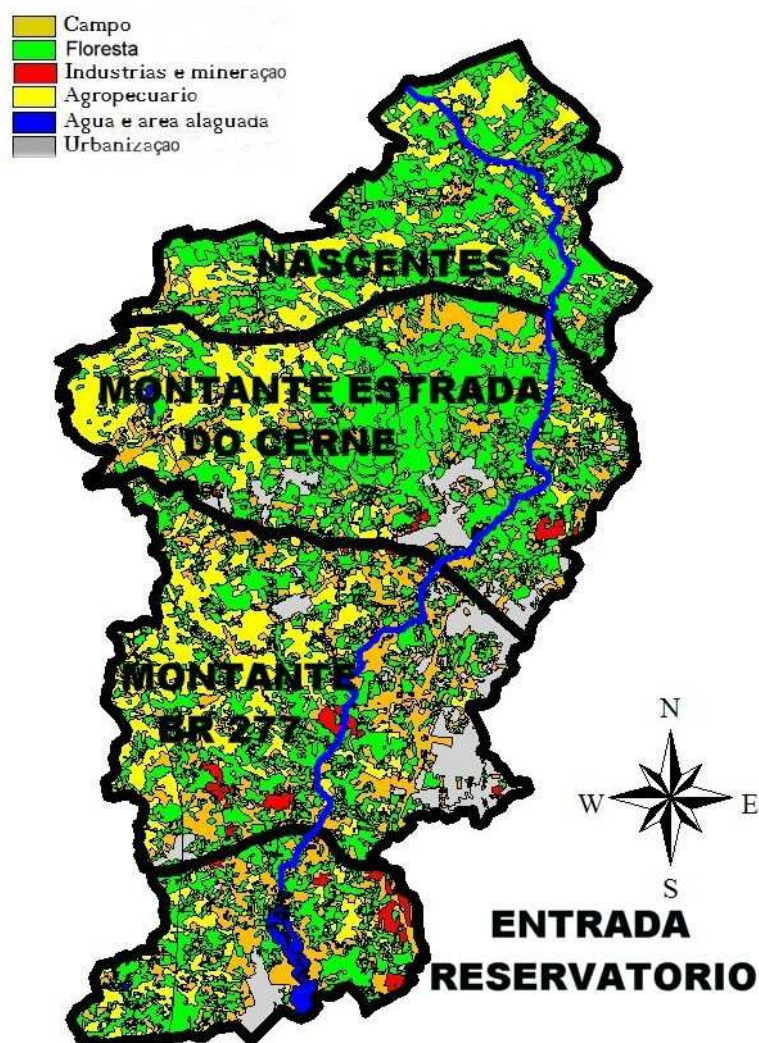


FIGURA 32 – USOS DO SOLO E AS MICROBACIAS DEFINIDAS NO PRESENTE TRABALHO

FONTE: O autor (2009)

Microbacia 2 « Montante estrada do Cerne»: com superfície de 3.562 ha, sofre ação entrópica mais forte devido à maior urbanização (7,9%), apesar de ainda possuir 47% da superfície coberta por vegetação. A área total das culturas temporárias (19,6%) equivale àquela de campo (19,5%). O território desta microbacia abriga também o aterro sanitário desativado da Lamenha Pequena.

Microbacia 3 « Montante BR 277»: com superfície de 3.410 ha., é predominantemente rural, sendo a cultura temporária (24%) a atividade antrópica preponderante, pouco inferior à superfície de floresta (33,5%) e de campos

(42,5%). A urbanização da bacia é notável em comparação às outras (11,6%). Neste tipo de ocupação predominam as chácaras e as colônias rurais (10,6%, por exemplo, a Colônia *Dom Pedro*). Existe também uma pequena atividade industrial e de mineração neste setor da bacia (2%), que recebe também o esgoto bruto despejado pelos pontos de lançamento regulares e irregulares da SANEPAR.

Microbacia 4 « Entrada do reservatório » : com superfície de 1.443 ha, predomina a floresta (39%) e o campo (30%), com 5% da superfície coberta por água. Esta microbacia abriga o início do reservatório. Apesar de ter uma atividade antrópica reduzida (13% de cultura , 6% de urbanização e 4% de indústria); esta microbacia recebe os efluentes da indústria de papelão a montante e da água de drenagem de um trecho ao norte da BR 277.

Concentrações médias de poluente do evento (CME):

A CME foi obtida pelo estudo da concentração de cada poluente ao longo de um evento chuvoso num determinado tipo de uso do solo (industrial, agrícola etc.). Ela foi expressada em peso de poluente por unidade de volume de água de chuva escoando, geralmente em mg de poluente por mililitro.

Na literatura, existem várias fontes que fornecem tabelas de CME para vários tipos de uso do solo e vários tipos de poluentes. Entre elas, o *Programa Nacional de Monitoramento de Drenagem Urbana* (NURP), realizado nos EUA, representa uma das fontes mais completas e extensas que existem (USEPA, 1983).

Segundo LEE *et al.* (2002), a CME é um importante parâmetro analítico porque é apropriado para avaliar os efeitos das águas pluviais nos corpos receptores; isso se deve à forma relativamente lenta que estes corpos d'água respondem à influência da variação da concentração ao longo do evento de chuva, comparada à grande variação da concentração que chega. Isso significa que, apesar do grande impacto que sofrem as águas dos corpos receptores com a chegada do escoamento superficial, a variação da concentração dos parâmetros ao longo da chuva não é tão significativa.

No presente trabalho, as concentrações médias do evento dos seis metais considerados (Cr, Cd ,Cu ,Pb ,Ni ,Zn) foram pesquisadas na literatura existente sobre bacias similares à bacia em estudo, em relação às concentrações na água

de drenagem e no uso do solo considerado. Os valores mínimo e máximo encontrados na literatura para cada tipo de uso do solo são apresentados no Anexo 2. A síntese das concentrações adotadas para a aplicação do modelo PLOAD é apresentada na Tabela 13, a seleção dos valores foi baseada na priorização dos valores médios disponíveis na literatura, tendo em conta o caráter rural da bacia do Passaúna com algumas áreas urbanizadas.

TABELA 13 – VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA DO EVENTO POR USO DO SOLO

CODIGO SUDERHSA	USO DO SOLO	Zn µg/L	Cu µg/L	Pb µg/L	Cd µg/L	Cr µg/L	Ni µg/L
1	CULTURA TEMPORÁRIA	24	5	3	0,5	3	5
3	CAMPO	6	5	3	0,5	3	5
4	VEGETAÇÃO ARBÓREA NATURAL	25	5,5	3	0,5	3	5
5	VEGETAÇÃO ARBÓREA PLANTADA	25	5,5	3	0,5	3	5
6	VEGETAÇÃO ARBUSTIVA NATURAL	23	5,5	3	0,5	3	5,5
7	SOLO EXPOSTO	30	10	5	0	0	0
8	GRANJA	188	20	14	0,5	5	6
10	MINERAÇÃO/OUTROS	400	50	20	0	0	0
11	ÁREA INDÚSTRIA L	210	33	25	4	7	8
12	LOTEAMENTOS	203	18	28	2	7	15
13	ÁREA ALAGADA	10	0	0	0	0	0
15	ÁREA URBANA MÉDIA	140	51	30	2	7	30
16	ÁREA URBANA BAIXA	31	6,5	4	0,5	3	5
17	ÁGUA	10	0	0	0	0	0
18	AFLORAMENTO ROCHOSO	30	10	5	0	0	0
20	VILA	100	17	12	2	5	5
21	ARMAZÉNS/SILOS	188	20	14	0,5	5	6

FONTE: O autor (2009)

Coeficiente de impermeabilização :

Os coeficientes de impermeabilização para cada tipo de uso do solo foram pesquisados na literatura existente e são apresentados na Tabela 14 a seguir.

TABELA 14 — COEFICIENTE DE IMPERMEABILIZAÇÃO SEGUNDO O USO DO SOLO

CÓDIGO SUDERHSA	Porcentagem de impermeabilização (%)	TIPO DE USO DO SOLO
1	10	CULTURA TEMPORÁRIA
3	5	CAMPO
4	7	VEGETAÇÃO ARBÓREA NATURAL
5	10	VEGETAÇÃO ARBÓREA PLANTADA
6	5	VEGETAÇÃO ARBUSTIVA NATURAL
7	10	SOLO EXPOSTO
8	5	GRANJA
10	50	MINERAÇÃO/OUTROS
11	91	ÁREA INDÚSTRIA L
12	70	LOTEAMENTOS
13	100	ÁREA ALAGADA
15	86	ÁREA URBANA MÉDIA
16	59	ÁREA URBANA BAIXA
17	100	ÁGUA
18	25	AFLORAMENTO ROCHOSO
20	55	VILA
21	75	ARMAZÉNS/SILOS

FONTE: adaptado de USEPA (2002)

Estimativa das fontes de poluição fixa:

Com base nos trabalhos de XAVIER (2005), BOCALON (2007) e MEGER (2007), foram identificadas várias fontes de poluição fixa na bacia do rio Passaúna, as quais poderiam explicar a contaminação dos sedimentos com teores elevados de metais, entre os quais destacam-se o chumbo, o cromo e o níquel. O modelo PLOAD não calcula as cargas de poluentes oriundas das fontes fixas, portanto essas cargas têm que ser fornecidas como dados de entrada do modelo pelo usuário. Nesse objetivo, as fontes fixas identificadas no presente trabalho foram avaliadas quantitativamente. Isso permitiu estabelecer a carga anual de metais a servir como entrada no modelo PLOAD para cada fonte fixa de poluição metálica. A seguir são apresentadas as potenciais fontes fixas de metais à bacia do Passaúna e a quantificação das suas cargas anuais respectivas.

O aterro sanitário desativado da Lamenha Pequena. O aterro está localizado na rua Justo Manfron, no limite entre os municípios de Curitiba e Campo Magro (ver Figura 17). As características do lixiviado foram determinadas por AISSE (1987) e BAGATIN (1988), na época da desativação do aterro e pouco antes da entrada em operação do reservatório. As concentrações de metais medidas no lixiviado efluente estavam compatíveis com as de outros aterros sanitários no Brasil encontradas na literatura (Tabela 15).

Em 1996, as concentrações de metais no lixiviado efluente despejado no rio foram medidas pelo consórcio MULTISERVICE/SANIPLAN (Tabela 16), no quadro das obras corretivas das falhas do sistema de tratamento do lixiviado. Nessa época, o consórcio constatou que o aterro desativado já se encontrava na fase metanogênica estável, com um lixiviado caracterizado por pH alcalino, predominância de amônia sobre nitrato/nitrito e razão DBO/DQO próxima de 0,2 (ou seja, apresentando uma baixa biodegradabilidade). As concentrações de metais se mostraram baixas, situação normal para aterros em fase metanogênica, pois, em média, somente 0,02% dos metais são lixiviados após 30 anos de desativação de um aterro (KJEDLSEN *et al.*, 2002). Finalmente, uma amostra do lixiviado efluente foi coletada em fevereiro de 2010 e mostrou concentrações de metais ainda mais baixas do que as obtidas em 1996 (Tabela 16).

TABELA 15 – COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS NO LIXIVIADO EFLUENTE NA ÉPOCA DA DESATIVAÇÃO DO ATERRO COM AS DE OUTROS ATERROS BRASILEIROS

Nome do Aterro	Cd mg/L	Cr tot mg/L	Cu mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	FONTE
Aterro da Lamenha Pequena	ND	0.15 méd 0.2 máx	<0.05	ND	ND	0.12 méd 0.14 máx	AISSE (1987)
Aterro da Lamenha Pequena	0.021-0.032	0.02-0.14	0.135-0.166	ND	0.062-0.144	0.062-0.87	BAGATIN (1988)
Aterro da Cachimba Curitiba (PR)	<0.005	<0,05	ND	0,18	<0.05	0.38	SUDERHSA (2000)
Aterro municipal de Botucava (SP)	0.035	0.025	ND	0.183	0.083	0.097	OLIVEIRA (2004)
Aterro de Belo Horizonte (MG)	ND	0.12	<0.02	0.14	<0.05	0.42	BANDEIRA (2004)
Aterro de Perobas Contagem (MG)	ND	0.13	<0.02	0.15	<0.05	0.36	BANDEIRA (2004)

ND = não detectado / NM = não medido

FONTES: AISSE(1987); BAGATIN (1988); SUDERHSA (2000); OLIVEIRA (2004); BANDEIRA.(2004)

Em 1987, AISSE determinou vazões de lixiviado entre 0.4L/s, para precipitação de 12,5mm para um período de 72 h e 1,12L/s, e para precipitação de 27,4mm para um período de 24h. Para a primeira lagoa de decantação, foram determinados valores de vazão entre 0.18L/s, para precipitação de 12,5mm, em um período de 72 e 1,05L/s (com precipitação de 5,8mm nas últimas 12h) para a segunda lagoa de decantação. Este autor considerou uma vazão média total de lixiviado despejado no rio em torno de 2L/s.

Um método rápido para avaliar a vazão de lixiviado produzido por um aterro é o Método Suíço, definido por Hans Jurgen Eling que estudou a relação entre precipitação pluviométrica e escoamento de líquidos percolados de vários aterros.

TABELA 16 – CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO EFLUENTE DO ATERRO DE LAMENHA PEQUENA EM FASE METANOGENICA ESTÁVEL

	Cd mg/L	Cr tot mg/L	Cu mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	Outras caraterísticas mg/L exceto pH
Concentrações medidas no dia 08/1996 pelo consórcio MULTISERVICE /SANIPLAN	ND	0.126	0.026	NM	ND	0.34	Alcalinidade total= 267,3 pH=7.5 DBO=94 DQO=257 Fe=176 NH3= 241 Nitrato = 8,9 Nitrito=2,03
Concentrações medidas no dia 05/02/2010 no quadro do presente trabalho	<0.04	0,144	ND	0,007	<1	< 0,04	pH=8,1 DQO=194 Fe=13.5 Mn=3.3

ND = não detectado / NM = não medido

FONTES: CONSÓRCIO MULTISERVICE/SANIPLAN (1996); O autor (2010)

ELING criou uma sistêmica empírica para determinação das descargas de lixiviado. Conforme ORTH (1981) *apud* NETO *et al* (1999), a expressão para a aplicação do Método Suíço, no qual se estima a vazão de lixiviado percolado sem considerar a evapotranspiração potencial, é apresentada na equação 9, a seguir.

$$Q = \frac{P \cdot A \cdot K}{t} \quad (9)$$

Em que:

Q = Vazão média do lixiviado em litros por segundo;

P = Precipitação média mensal ou anual (mm);

A = Área total do aterro (m²);

t = Número de segundos em 1 ano,

K = Coeficiente de produção que depende do grau de compactação dos resíduos sólidos urbanos, entre 0,25 e 0,5 para um aterro pouco compactado.

Considerando a precipitação média anual da bacia do Passaúna de 1.500mm/ano, considerando uma evapotranspiração média de 8% com uma precipitação média decenal de 1.631,3mm/ano, e considerando a superfície do

aterro de 0.13km² (XAVIER; 2005); a vazão diária mínima de lixiviado seria 1,55L/s com coeficiente de produção de 25% ($1,5 \text{ m} \times 130.000 \text{ m}^2 \times 0.25 = 48.750 \text{ m}^3/\text{ano} / 365,25 = 1,5 \text{ L/s}$). A vazão máxima seria de 3,09 L/s, com coeficiente de produção K de 50%.

No presente trabalho, foi adotado uma vazão diária intermediária de lixiviado de 2 L/s (63115 m³/ano), que corresponde a vazão total estimada por AISSE (1987) e BAGATIN (1988), embora o aterro estava desativado a pouco tempo nessa época. As concentrações de metais no lixiviado adotadas são apresentadas na Tabela 17, a seguir.

TABELA 17 – VALORES ADOTADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE METAIS DO LIXIVIADO DESPEJADO NO RIO PASSAÚNA E CARGAS ANUAIS CORRESPONDENTES

NOME	Zn mg/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Cd mg/L	Ni mg/L	Cr mg/L	Vazão
Concentrações adotadas no lixiviado	0,05	0,01	0,01	0,001	0,01	0,001	2 L/s
Cargas (kg/ano)	3.155	0.6311	0.6311	0.06311	0,6311	0.06311	63 115 m³/ano

Os pontos de lançamento *in natura* de esgoto doméstico. No trecho superior do rio Passaúna existem vários pontos de lançamento de esgoto *in natura*, entre eles dois pontos de lançamento regular pela Sanepar nas vilas *Jardim* e *Bom Pastor*, no município de Campo Magro (SUDERHSA, 2000), em locais onde, em futuro próximo, deveriam ser edificadas estações elevatórias. Para estimar a carga poluidora anual do esgoto bruto despejado no rio Passaúna, foi realizada uma pesquisa bibliográfica para determinar valores representativos de concentrações de metais no esgoto bruto no Brasil e nos Estados Unidos. Os resultados são apresentados na Tabela 18.

Contudo, no presente trabalho, não foi empregado o método comum de avaliação de cargas de poluentes geradas pelo esgoto lançado em função da população total não atendida pela coleta de esgoto na zona de estudo (massa de poluente por dia e por pessoa), tal como foi feito nos trabalhos de DIAS (1997) para DBO, e XAVIER (2005) para fósforo. Com efeito, tal método teria sido mais rápido para calcular as cargas de metais, mas o método simples empregado pelo modelo PLOAD já incorpora as cargas de metais geradas pelo esgoto bruto

lançado por meio dos valores de *CME* em função do uso do solo. Por exemplo, os valores de *CME* par um uso do solo tipo “*VILA*” incorporam uma estimativa não só dos metais drenados nas ruas e nos telhados, mas também dos oriundos das fossas sépticas deficientes e dos pequenos lançamentos de esgoto em canaletas e riachos (ROUGE RIVER, 1998). Por isso, foi considerado que seria mais apropriado se restringir aos poucos lançamentos de esgoto claramente identificados como fonte poluidora fixa, pois os outros “micro” lançamentos de esgoto espalhados na zona de estudo foram de fato incorporados na modelagem de cargas oriundas das fontes poluidoras difusas.

TABELA 18 – VALORES DA LITERATURA PARA CONCENTRAÇÕES DE METAIS NO AFLUENTE DE ALGUMAS ETE

Nome da ETE	Cd mg/L	Cr mg/L	Cu mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	FONTE
ETE Ribeirão preto (SP)	0.0000 5	0.007	0.036	ND	0.0715	0.074	TONANI (2008)
ETE de Barueri (SP)	0.0147	1.52	1.12	0.41	0.196	1.196	DAMASCENO (2004)
ETE condomínio residencial (RJ) (valores médios)	0.034	0.056	ND	ND	0.106	0.215	AUGUSTA (1998)
Mín-méd-máx para esgoto bruto (USA)	ND	ND	ND	ND	ND	100 300 1000	METCALF e EDDY (1991)

FONTE: TONANI (2008); DAMASCENO (2004); AUGUSTA (1998); METCALF e EDDY (1991)

Nessa base, as concentrações de metais retidas no presente trabalho foram aquelas determinadas para a ETE de Ribeirão Preto (Tabela 19).

No município de Curitiba, foram detectados, pela Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Curitiba (contato pessoal, 2009), três pontos de lançamentos irregulares de esgoto bruto. Os três pontos estão localizados no bairro de Botiatuvinha (Figura 33), porém não existe disponibilidade de informações oficiais sobre a vazão exata dos pontos.

TABELA 19 – VALORES RETIDOS PARA CARGA ANUAL E CONCENTRAÇÕES DE METAIS DO ESGOTO BRUTO LANÇADO REGULARMENTE NO ALTO PASSAÚNA

NOME	Zn mg/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Cd mg/L	Ni mg/L	Cr mg/L	Vazão média m3/s	FONTE
LANÇAMENTO DE ESGOTO VILA JARDIM VIVIANE	0,074	0,036	0,07	0,00005	0,04	0,0072	0,0085	SUDERHSA (2000) (localização e vazão)
LANÇAMENTO DE ESGOTO VILA BOM PASTOR	0,074	0,036	0,07	0,00005	0,04	0,0072	0.0105	TONANI (2008) (concentrações)
Carga total lançamentos regulares (kg/ano)	44,37	21,85	41,97	0,03	23,98	4,3	599 594 m3/ano	

FONTE: SUDERHSA (2000); DE ABREU TONANI (2008)

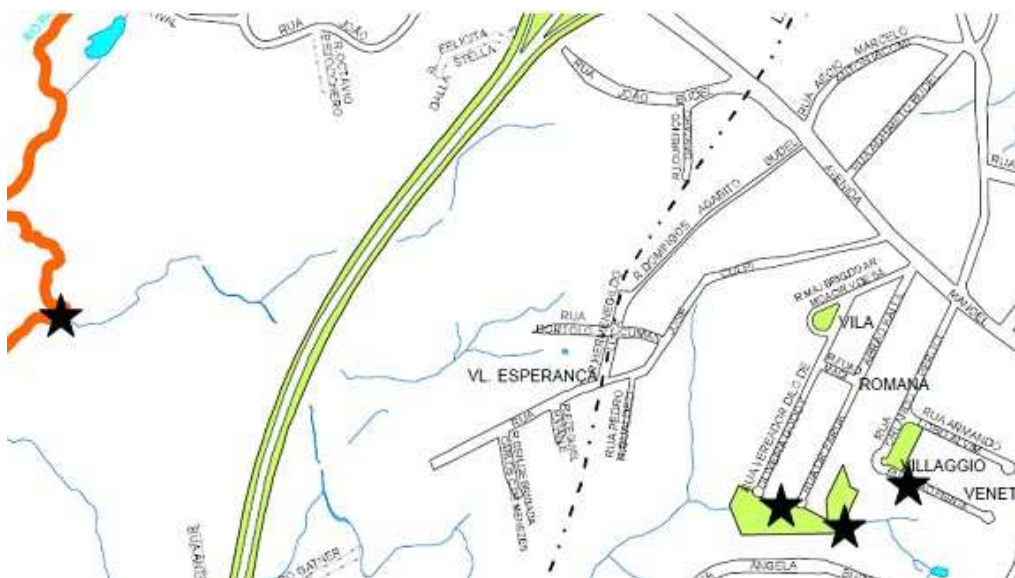


FIGURA 33 – LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE LANÇAMENTOS IRREGULARES DE ESGOTO COLETADO PELA SANEPAR

FONTE: IPPUC (2005); SMMA (2009)

Na ausência de informações exatas, a vazão total dos três pontos foi fixada em 2L/s em função da estimativa grosseira do número de casas ligadas aos três pontos de coleta irregulares nos microbairros *Vila Esperança*, *Vila Romana* e *Villaggio Veneto*, no bairro de *Butiatuvinha*, por meio do programa *Google Earth* (aproximadamente 300 casas com uma média de 4 habitantes por casa, na base de uma geração de 150L/pessoa/dia de esgoto bruto).

TABELA 20 – VALORES RETIDOS PARA CARGA E CONCENTRAÇÕES DE METAIS NO ESGOTO IRREGULAR LANÇADO NO RIO PASSAÚNA

NOME	Zn mg/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Cd mg/L	Ni mg/L	Cr mg/L	Vazão
LANCAMENTO DE ESGOTO BRUTO DA SANEPAR	0,074	0,036	0,07	0,00005	0,04	0,0072	2 L/s (est.)
Carga total anual e vazão	4.67	2.27	4.41	0.0031	2.52	0.45	63 115 200
Pontos irregulares (kg/ano)							l/ano

FONTE: adaptado de SMMA (2009)

As indústrias potencialmente poluidoras licenciadas pelos órgãos ambientais, tais como a de papelão e a alimentícia. Segundo dados fornecidos pela Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Curitiba (contato pessoal, 2009) e observações em campo, não há evidências de indústrias clandestinas poluidoras de médio ou de grande porte em atividade na zona de estudo (montante do reservatório). Em relação às duas indústrias licenciadas presentes na zona de estudo, somente a indústria de papelão apresenta um potencial poluidor significativo em termos de metais traços, pois a indústria alimentícia gera essencialmente uma poluição orgânica (Tabela 21). Na ausência de informações sobre as concentrações de metais nesse efluentes, foi realizada uma pesquisa bibliográfica para estimar a carga poluidora metálica da indústria de papelão. A pesquisa foi feita tanto na literatura brasileira quanto na internacional, para obter concentrações de metais representativas do efluente deste tipo de indústria. Os resultados são apresentados na Tabela 22.

TABELA 21 – CARATERÍSTICAS DOS EFLUENTES INDÚSTRIAS NA PARTE SUPERIOR DA BACIA DO PASSAÚNA

RAZÃO SOCIAL	DBO mg/L	DQO mg/L	SS mg/L	TRATAMENTO DO EFLUENTE	Vazão efluente (m3/mês)
PAPELÃO HORLLE LTDA	40	225	28	FÍSICO QUÍMICO E BIOLÓGICO	5173
BEL PALADAR INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ALIMENTOS LTDA	252	130	25	BIOLÓGICO (LODOS ATIVADOS)	295

FONTE: adaptado de SUDERHSA (2000)

TABELA 22 – VALORES DA LITERATURA PARA CONCENTRAÇÕES DE METAIS (mg/L) NO EFLUENTE DE ALGUMAS INDÚSTRIAS DE PAPEL

Nome da Indústria	Cd	Cr tot	Cu	Ni	Pb	Zn
CEPRUSS PULP AND PAPER MILL Kaliningrad Russia	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	14
RIOCELL S.A RS – BRASIL (efluente tratado)	0.002	ND	0.073	ND	0.018	1.05

FONTE: Labunska *et al.* (2001); BITENCOURT FRISSE *et al.* (2006)

Segundo SKIPPERUD *et al.* (1998), os efluentes da indústria papelreira não contêm quantidades significativas de metais traços, com exceção do zinco e do cobre, provenientes, principalmente, da tinta dos processos de reciclagem de papel e papelão. Desta forma, os valores utilizados neste trabalho constam na Tabela 23.

TABELA 23 – VALORES RETIDOS PARA CARGA E CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPELÃO LANÇADO NO ALTO RIO PASSAÚNA

NOME	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr	Vazão	FONTE:
PAPELÃO HORLLE LTDA (mg/L)	1	0,07	0,015	0,002	0,001	0,001	2 L/s	adap
Carga anual Papelão Horlle (kg/ano)	65.18	4,34	0.93	0,124	0,062	0,062	62 076 m3/ano	tado de LAB

UNSKA *et al.* (2001); BITENCOURT FRISSE *et al.* (2006)

A presença da **rodovia federal BR 277 norte**, com tráfego intenso, pode contaminar o rio com os metais traços provenientes do desgaste dos pneus, das pastilhas de freio, das carrocerias e dos óleos lubrificantes. A contaminação proveniente desta fonte ocorre por meio da drenagem da água de chuva e da deposição das partículas atmosféricas de metais até 25m de distância da rodovia. Os principais metais encontrados nos primeiros metros, às margens das grandes rodovias são, geralmente, por ordem de importância: o chumbo, o zinco, o cobre, o cromo e o níquel (PAGOTTO, 1999).

Portanto, pela dificuldade de determinar valores para a bacia do Passaúna, para estimar a carga poluidora anual de aporte de metais pela drenagem, provenientes do desgaste de pneus, pastilhas de freios e óleos ao sistema aquático de drenagem da rodovia ao rio Passaúna, foi realizada uma

pesquisa bibliográfica tanto na literatura nacional quanto na internacional. Os valores são apresentados na Tabela 24, e foram determinadas por meio de análises de amostras de água de drenagem de várias rodovias, amostras de solo à beira das rodovias, amostras de poeira coletada nas rodovias e amostras de pneus, pastilhas de freios e óleos lubrificantes (PAGOTTO, 1999). Já as concentrações apresentadas por PUSH (2007) foram determinadas a partir dos valores da literatura internacional, sendo esses valores geralmente obtidos pelos mesmos procedimentos analíticos que os apresentados no trabalho de PAGOTTO (1999).

TABELA 24– CONCENTRAÇÕES DE METAIS (mg/L) GERADAS PELO DESGASTE DE VEÍCULOS AUTOMOTORES

Tipo de desgaste	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr	Origem
Desgaste de pneus	893	4.45	1.92	0	0	0	Curitiba µg de metal por g de pneu gasto (gasto médio de 0.05 g / km/pneu)
Desgaste de freio	(1) 232 (2) 500	(1) 75 (2) 3200	(1) 0.27 (2) 95	(1) 0,0176 (2) 0,07	/ (2)20	/ (2) 4	(1) Curitiba (2) França Unidade: µg de metal por km rodado por veículo (µg/veic.km)
Perdas de óleo lubrificante	(1) 200 (2) 1,79 ^{E5}	(1) 1.7 (2) 3.54	(1) 1.7 (2) 5.83	Negl. (2) 2.31	Negl. /	(1) 0.5 /	1= França Unidade: µg de metal por km rodado por veículo (µg/veic.km) 2= Curitiba Unidade: µg de metal por litro de óleo gasto

FONTE: PAGOTTO (1999); PUSH (2007).

Cálculo da carga de metais devido ao desgaste das pastilhas de freio :

Para determinar a área de drenagem da rodovia até o rio foi utilizado o programa Google Earth, levando em consideração um trecho de 3km de extensão (Figura 34). Também foi especificado um tráfego médio de 2500 veículos por hora, derivado do valor médio de 2240 veículos por hora determinado por Calixto (2002) no trecho urbano de Curitiba da BR 277 norte, com 31.2% de veículos pesados. O valor adotado de 2500 veículos por hora foi considerado em função do aumento do trânsito entre 2002 e 2009, evidenciado pelas estatísticas do DER Paraná na praça de pedágio de Palmeira (Tabela 25).

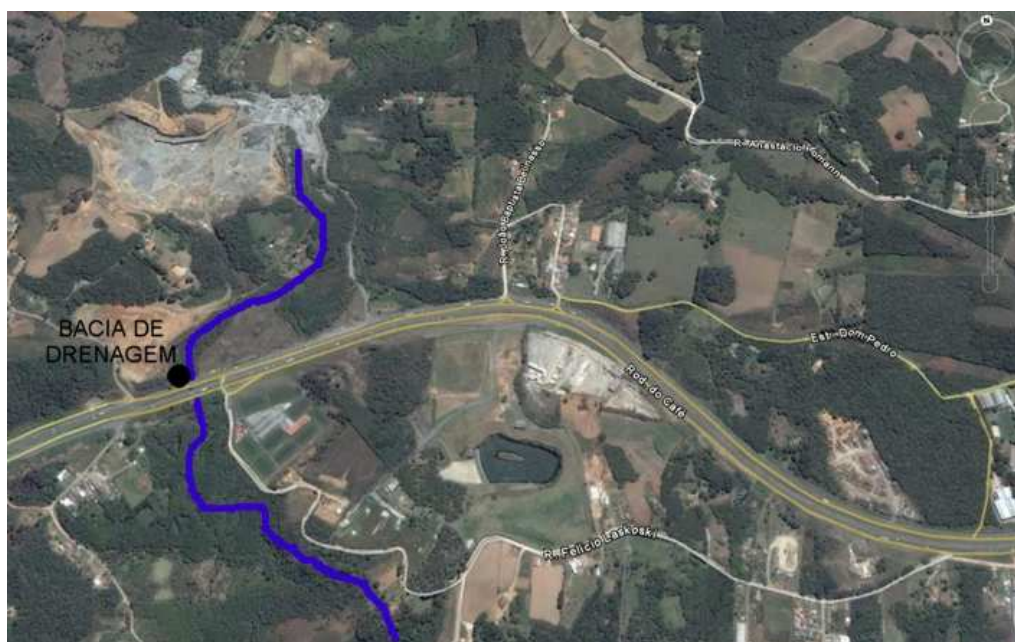


FIGURA 34 – ÁREA DE ABRAGÊNCIA DA DRENAGEM DA BR 277 NORTE COM EFLUENTE NO RIO PASSAÚNA

TABELA 25 – BALANÇO DO TRÁFEGO VEICULAR NO TRECHO CURITIBA/ PALMEIRA DA BR 277

Praça de pedágio	MÉDIA ANUAL DE VEÍCULOS					
	2001	2002	2003	2004	2005	2006
PALMEIRA	15281	16102	16396	17704	15579	17729
BALSA NOVA	11262	11496	11739	12491	12536	12645

FONTE: DER-PARANÁ (2007)

Utilizando os valores determinados por PUSH (2007) e PAGOTTO (1999), pode-se calcular a carga total aportada por metal, considerando que todos os metais desgastados pelos freios dos veículos trafegando no trecho considerado em um ano são drenados até o rio (Equações 10 a 15):

$$\text{Carga de Cd} = 2.500 \text{ veic/h} \times 3 \text{ km} \times 1,76 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{g/veic.km} \quad (10)$$

$$\text{Carga de Cd} = 13,2 \text{ } \mu\text{g/h} \times 24 \text{ h/dia} \times 365,25 \text{ dia/ano} = 115711 \text{ } \mu\text{g/ano}$$

$$\text{Carga de Cd} = 0.0001157 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Carga de Cr} = 2.500 \text{ veic/h} \times 3 \text{ km} \times 3 \mu\text{g/veic.km} \quad (11)$$

$$\text{Carga de Cr} = 22500 \text{ } \mu\text{g/h} \times 24 \text{ h/dia} \times 365,25 \text{ dia/ano} = 197235000 \text{ } \mu\text{g/ano}$$

$$\text{Carga de Cr} = 0.197 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Carga de Cu} = 2.500 \text{ veic/h} \times 3 \text{ km} \times 75 \mu\text{g/veic.km} \quad (12)$$

$$\text{Carga de Cu} = 526000 \mu\text{g/h} \times 24 \text{ h/dia} \times 365,25 \text{ dia/ano} = 4930875 \text{ 000 } \mu\text{g/ano}$$

$$\text{Carga de Cu} = 4,93 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Carga de Ni} = 2.500 \text{ veic/h} \times 3 \text{ km} \times 14 \mu\text{g/veic.km} \quad (13)$$

$$\text{Carga de Ni} = 105000 \mu\text{g/h} \times 24 \text{ h/dia} \times 365,25 \text{ dia/ano} = 920430000 \mu\text{g/ano}$$

$$\text{Carga de Ni} = 0.92 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Carga de Pb} = 2.500 \text{ veic/h} \times 3 \text{ km} \times 0,270 \mu\text{g/veic.km} \quad (14)$$

$$\text{Carga de Pb} = 2025 \mu\text{g/h} \times 24 \text{ h/dia} \times 365,25 \text{ dia/ano} = 17751150 \mu\text{g/ano}$$

$$\text{Carga de Pb} = 0.0177 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Carga de Zn} = 2.500 \text{ veic/h} \times 3 \text{ km} \times 232 \mu\text{g/veic.km} \quad (15)$$

$$\text{Carga de Zn} = 1740000 \mu\text{g/h} \times 24 \text{ h/dia} \times 365,25 \text{ dia/ano} = 15252840000 \mu\text{g/ano}$$

$$\text{Carga de Zn} = 15.25 \text{ kg/ano}$$

Cálculo da carga de metais devido ao desgaste de pneus :

Utilizando os valores fornecidos por PUSH (2007, apud DAVIS *et al.*, 2001), pode-se calcular a carga total aportada por metal, considerando que todos os metais desgastados pelos pneus dos veículos trafegando no trecho considerado em um ano são drenados até o rio (Equações 16 a 19):

$$\text{Desgaste de pneus veículos de passeio} = 0.05 \text{ g/km/pneu} \times 4 \text{ pneus} \quad (16)$$

$$\text{Desgaste de pneus veículos de passeio} = 0.2 \text{ g/km/veículo}$$

$$\text{Desgaste de pneus veículos pesados} = 0.05 \text{ g/km/pneu} \times 8 \text{ pneus}$$

$$\text{Desgaste de pneus veículos pesados} = 0.4 \text{ g/km/veículo}$$

Fluxo de veículo no trecho considerado = 780 veículos pesados por hora (31% do tráfego) e 1720 veículos de passeio por hora (69% do tráfego)

$$\text{Desgaste total de pneus por hora no trecho} = (1720 \times 0.2 + 780 \times 0.4) \times 3 \text{ km}$$

$$\text{Desgaste total de pneus por hora no trecho} = 1968 \text{ g/hora}$$

$$\text{Carga de Cu} = 4,45 \mu\text{g/g pneus} \times 1968 \text{ g pneus /hora} = 8757,6 \mu\text{g/hora} \quad (17)$$

$$\text{Carga de Cu} = 8757,6 \mu\text{g/hora} \times 24 \text{ h/dia} \times 365,25 \text{ dia/ano} = 76769121,6 \mu\text{g/ano}$$

$$\text{Carga de Cu} = 0,07677 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Carga de Pb} = 1,92 \mu\text{g/g pneus} \times 1968 \text{ g pneus /hora} = 3778 \mu\text{g/hora} \quad (18)$$

$$\text{Carga de Pb} = 3778 \mu\text{g/hora} \times 24 \text{ h/dia} \times 365,25 \text{ dia/ano} = 33122857 \mu\text{g/ano}$$

$$\text{Carga de Pb} = 0.0331 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Carga de Zn} = 893 \mu\text{g/g pneus} \times 1968 \text{ g pneus /hora} = 1 \text{ 757 424 } \mu\text{g/hora} \quad (19)$$

$$\text{Carga de Zn} = 3778 \mu\text{g/hora} \times 24 \text{ h/dia} \times 365,25 \text{ dia/ano} = 1540557 \text{ 784 } \mu\text{g/ano}$$

Carga de Zn = 15,4 kg/ano kg/ano

Cálculo da carga de metais devido ao desgaste de óleo lubrificante:

Utilizando os valores determinados por PUSH (2007, apud DAVIS *et al.*, 2001), pode-se calcular a carga total aportada por metal, considerando que todos os metais desgastados pelos pneus dos veículos trafegando no trecho considerado em um ano são drenados até o rio (Equações 20 a 25). Assim, considerando o valor médio de desgaste de 0.2L óleo/1.000km, valor media entre 0,17L óleo/1.000 km para veículo de passeio, e 0,28L óleo/1.000km para veículos pesados, conforme PAGOTTO (1999).

$$\text{Quilômetros percorridos no trecho} = 2500 \text{ veíc/h} \times 3 \text{ km} = 7500 \text{ km/h} \quad (20)$$

$$\text{Quilômetros percorridos no trecho} = 7500 \text{ km/h} \times 24 \text{ h/dia} \times 365,25 \text{ dia/ano}$$

$$\text{Quilômetros percorridos no trecho} = 65745000 \text{ km por ano}$$

$$\text{Litros de óleos perdidos no trecho} = 65745 \text{ mil km/ano} \times 0.2 \text{ L /mil km} \quad (21)$$

$$\text{Litros de óleos perdidos no trecho no trecho} = 13149 \text{ litros de óleo por ano}$$

$$\text{Carga de Cd} = 2.31 \text{ } \mu\text{g/L de óleo} \times 13149 \text{ L de óleo/ ano} = 30374 \text{ } \mu\text{g/ano} \quad (22)$$

$$\text{Carga de Cd} = 0.00003037 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Carga de Cu} = 3,54 \text{ } \mu\text{g/L de óleo} \times 13149 \text{ L de óleo/ ano} = 46547 \text{ } \mu\text{g/ano} \quad (23)$$

$$\text{Carga de Cu} = 0.000046 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Carga de Pb} = 5,83 \text{ } \mu\text{g/L de óleo} \times 13149 \text{ L de óleo/ ano} = 76 \text{ 658 } \mu\text{g/ano} \quad (24)$$

$$\text{Carga de Pb} = 0.0000766 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Carga de Zn} = 1,79^E5 \text{ } \mu\text{g/L de óleo} \times 13149 \text{ L de óleo/ ano} = 2353671000 \text{ } \mu\text{g/ano} \quad (25)$$

$$\text{Carga de Zn} = 2.35 \text{ kg/ano}$$

Obtém-se, assim, uma estimativa da carga anual total de cada metal devido ao aporte ao sistema aquático pela drenagem do trecho considerado da Rodovia BR 277 no rio Passaúna (Tabela 26). Pode-se, também, estimar o volume anual da água de drenagem para estabelecer as concentrações médias de metais no efluente da bacia de drenagem da Rodovia (Tabela 26), conforme a Equação 26:

$$\text{Área drenada} = 3 \text{ km de comprimento} \times 30 \text{ m de largura (via dupla)} \quad (26)$$

$$\text{Área drenada} = 90000 \text{ m}^2$$

$$\text{Precipitação anual média (1998/2008): } 1632 \text{ mm/ano}$$

$$\text{Volume drenado por ano} = 1,635 \text{ m/ano} \times 90000 \text{ m}^2 = 146880 \text{ m}^3/\text{ano}$$

$$\text{Volume drenado por ano} = 146880 \text{ m}^3/\text{ano} \times 0.95 \text{ de impermeabilização rodovia}$$

Volume drenado por ano = 139536 m³

Concentração média de metal = carga anual de metal (kg/ano) / 139536000 L/ano

TABELA 26 – ESTIMATIVAS DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E CARGAS ANUAIS DE METAIS APORTADOS AO RIO PASSAÚNA PELO TRÁFEGO VEICULAR DA RODOVIA BR 277

METAL	CONCENTRAÇÃO MÉDIA (µg/L)	CARGA ANUAL TOTAL
		(kg/ano)
Cr tot	1.41	0.197
Cd	1,04 E-3	0.000146
Cu	35,8	5
Pb	0.36	0.05
Ni	6.6	0.92
Zn	236	33

FONTE: O autor (2009)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MODELAGEM

Após o exame dos resultados de análise de sensibilidade do modelo PLOAD, os resultados de modelagem serão apresentados em três etapas, pois não houve necessidade de calibração do modelo. A primeira etapa consistirá em apresentar uma estimativa das cargas anuais totais e unitárias (por superfície) de seis metais na área de estudo (parte da bacia a montante do reservatório), visto que tais cargas nunca foram avaliadas. A divisão da área de estudo em quatro microbacias autorizará também a comparação das cargas entre elas, em função dos usos do solo diferenciados. Na segunda etapa, procurará-se comparar as cargas anuais totais e unitárias oriundas das fontes difusas da bacia inteira do rio Passaúna com as de duas bacias vizinhas apresentando uma superfície próxima, porém com um uso do solo bem diferenciado. Já na terceira etapa será possível comparar as cargas anuais unitárias obtidas na área de estudo com as de várias microbacias no mundo, obtidas na literatura, com finalidade de estabelecer um “perfil antrópico” da área de estudo. No presente trabalho; tal perfil antrópico será definido como:

- *perfil natural*, para classificar uma microbacia com ação antrópica mínima onde predomina a vegetação natural (floresta, restinga etc.);
- *perfil rural*, para classificar uma microbacia com ação antrópica limitada aos usos agropecuários;
- *perfil urbanizado*, para classificar uma microbacia com usos do solo predominantes do tipo residencial, comercial ou industrial.

4.1.1 Análise de sensibilidade

Na Figura 35 são apresentados os resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros de entrada relativos à (1) Concentração média do evento (CME) (2) Porcentagem de impermeabilização do solo (3) Taxa de temporal resultando em escoamento de superfície (4) Superfície do uso do solo considerado e (5) Precipitação média anual.

Como esperado, em função da simplicidade das equações do PLOAD, a resposta do modelo à variação de cada parâmetro foi perfeitamente linear.

Entretanto, a análise de sensibilidade permitiu mostrar que os parâmetros “Concentração media do evento” e “Superfície uso do solo considerado” apresentaram uma sensibilidade maior do que o parâmetro “Precipitação media anual”, e nitidamente superior à sensibilidade dos parâmetros “Taxa de temporal escoando” e “Porcentagem de impermeabilização do solo”.

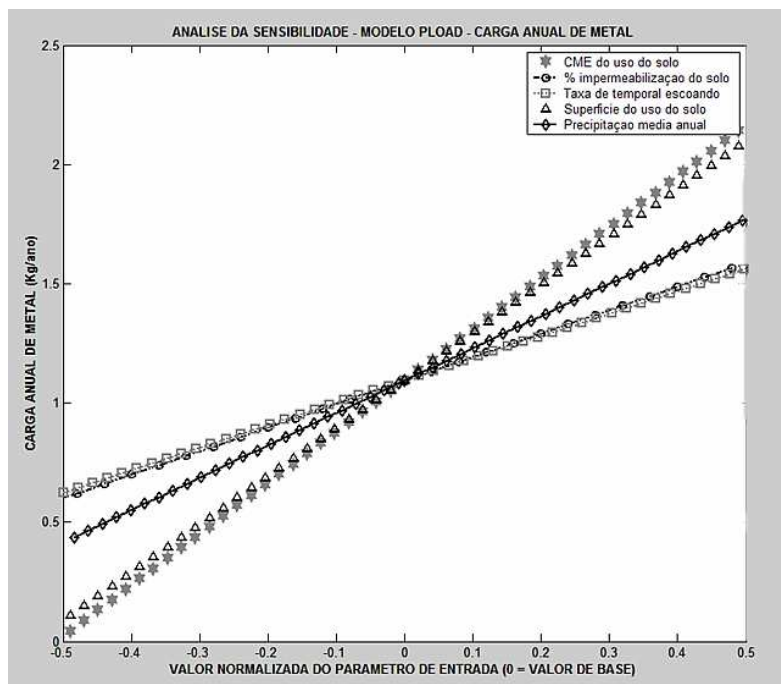


FIGURA 35 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO PLOAD PARA OS CINCO PARAMETROS DE ENTRADA

Portanto, uma vez que existe um risco baixo de erros na quantificação dos parâmetros “Superfície do uso do solo considerado” e “Precipitação media anual” por parte do modelador, o exame da Figura 35 mostra que o parâmetro mais sensível do modelo é claramente a “Concentração media do evento (CME)” para cada tipo de uso do solo considerado.

4.1.2 Cargas anuais de poluentes

Os resultados de modelagem da carga anual total de metais das quatro microbacias são apresentados na Tabela 27. A Figura 36 apresenta os resultados gráficos conforme produzidos pela interface do modelo PLOAD.

Conforme a intensidade do uso antrópico de cada microbacia, as cargas de metais aumentam, sendo a microbacia das nascentes (microbacia 1) mais preservada (com 71% de floresta e campo) aquela que apresenta as menores cargas, pois não ultrapassam os 100kg/ano. Por outro lado, a microbacia a

montante da BR 277 (microbacia 3) apresenta as maiores cargas de metais, sendo a única com uma carga anual total de metal ultrapassando uma tonelada (1215,3kg/ano de zinco), por ser a microbacia mais antropizada com 37,6% do solo com uso de habitações, agropecuário, industrial e de mineração.

Na exceção do zinco, a soma das cargas totais anuais de cada metal na área de estudo, ou seja a parte da bacia localizada a montante do reservatório, nunca ultrapassou uma tonelada, apresentando variações entre 21,12kg/ano para o cádmio e 582,34kg/ano para o cobre. A soma das cargas anuais de zinco ultrapassou uma tonelada, com um total de 2,63 toneladas por ano.

TABELA 27 – CARGA ANUAL TOTAL DE METAL (kg/ano) POR MICROBACIA NO ALTO PASSAÚNA

Metal	Microbacia 1	Microbacia 2	Microbacia 3	Microbacia 4	Total bacia superior
Cd	2.11	6.03	8.16	4.82	21.12
Cr	12.23	28.84	39.24	14.25	94.56
Cu	22.07	185.28	290.26	85.03	582.64
Pb	12.66	55.32	132	30.55	230.53
Ni	20.35	61.04	107.85	20.84	210.08
Zn	97.95	821.87	1 215.23	501.21	2 636.26

FONTE: O autor (2009)

De acordo com os resultados calculados pelo modelo, as estimativas de cargas anuais de metais liberadas pelas fontes fixas e difusas na parte superior da bacia do Passaúna seguem a seguinte tendência:

$$\text{Zn} \gg \text{Cu} > \text{Ni} = \text{Pb} > \text{Cr} \gg \text{Cd}$$

Tal resultado se diferencia dos resultados de cargas anuais totais obtidas em microbacias urbanizadas de outros trabalhos (PUSH, 1999), onde a tendência é: $\text{Zn} \gg \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$.

A predominância do chumbo sobre o cobre pode ser um indicador do grau de urbanização de uma microbacia, como foi demonstrado por Padovan (2000) no estudo das cargas de poluentes nas bacias dos rios *Berry Creek* e *Winnellie Drain*, em Darwin, Austrália. De fato, as principais diferenças entre as microbacias rurais e urbanizadas de Darwin residiram nos valores superiores das

cargas anuais unitárias de zinco e chumbo em comparação com os outros metais (Tabela 28).

TABELA 28 – LEVANTAMENTO DAS CARGAS ANUAIS UNITÁRIAS DE METAIS NAS MICROBACIAS DE DARWIN (g/ha/ano)

Tipo de microbacia	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Rural	0,4	4	10	5	4	64
Urbanizada	3	42	86	346	28	899

FONTE: PADOVAN (2000)

De acordo com SARTOR e BOYD (1972), a urbanização e a atividade industrial em uma bacia geralmente geram predomínio de zinco, cobre e chumbo entre os metais encontrados na água de drenagem (Tabela 29).

TABELA 29 –LEVANTAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS (% DO PESO) SEGUNDO O USO DO SOLO NA ÁGUA DE DRENAGEM

Metal	Área indústria I	Área residencial	Área comercial
Cr	8	5	5
Cu	14	10	20
Zn	44	38	24
Ni	5	1	3
Pb	25	36	28

Outro fator que poderia contribuir para explicar a predominância das cargas de cobre e zinco sobre as de outros metais em cada uma das microbacias estudadas é o uso de insumos agrícolas, bastante empregados na zona de estudo, segundo DIAS (1997) e XAVIER (2005). De acordo com esses dois autores, a taxa de aplicação de fertilizantes tipo NPK ou uréia varia entre 100 e 300kg/ha na bacia do Passaúna. Os principais insumos agrícolas empregados são:

- os fertilizantes, no quais os metais essenciais aparecem como micronutrientes nas formulações mais elaboradas (MALAVOLTA, 1994);

- segundo NUÑEZ *et al.* (1999), os agrotóxicos; os agrotóxicos brasileiros mais comuns que contêm metais são o *Mancozebe*, *Parathion metil*, *Permethrina* e *Kasugamycin*;
- os corretivos de acidez do solo (MALAVOLTA, 1994).

Cada um desses insumos contém teores variáveis desses metais (Tabela 30), cuja aplicação pode levar à lixiviação dos metais para o solo e, portanto, para os corpos aquáticos, por meio da drenagem e da erosão. O uso expressivo de insumos agrícolas na área de estudo, particularmente de agrotóxicos, foi destacado por vários autores que estudaram a bacia do Passaúna, entre eles BAGATIN (1988), DIAS (1997), XAVIER (2005) e GONZALEZ (2007).

Entretanto, sem uma pesquisa detalhada na zona de estudo fica difícil avaliar a contribuição real da atividade agrícola relacionada à contaminação metálica. Por um lado, MALAVOLTA (1994) estimou que os fertilizantes representam uma fonte insignificante no acúmulo de metais tóxicos no solo (Tabela 31), quando comparado com outras fontes poluidoras. Chama a atenção que sua pesquisa tenha sido realizada com um quadro de fontes poluidoras globais, bem diferente da situação do alto Passaúna, em que, por exemplo, não há indústria metalúrgica, cinza de carvão, silvicultura nem aterros sanitários ativos.

TABELA 30 – LEVANTAMENTO DE TEORES DE METAIS TRAÇOS NOS INSUMOS BRASILEIROS

INSUMO versus ELEMENTO (mg/kg)	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
FERTILIZANTE(1)	0,6-6,7	0,9-26	1-72	14-3300	18-36	2-810
CORRETIVOS DE ACIDEZ DO SOLO (2)	/	50-300	0,3-10	1-5	1-20	10-200
AGROTÓXICOS(3)	3-6	55-121	2,8-145	5,4-186	25-110	6,8-37,5

FONTE: (1) MALAVOLTA; (1994): 16 tipos de adubos comercializados no Brasil; (2) MALAVOLTA (1994): calcário dolomítico, do tipo minerado na bacia do Passaúna; (3) NUÑEZ *et al.* (1999)

Por outro lado, LICHT (2001) emitiu a seguinte opinião, a respeito das conclusões de MALAVOLTA expostas acima:

“No entanto, o autor minimiza o problema, mostrando que os teores de elementos tóxicos são baixos e muito inferiores aos limites legais e aos próprios limites de toxidez dos vegetais. Essa abordagem é parcialmente correta, mesmo considerando que os teores baixos e que o período entre plantio e colheita não permitam a bioacumulação em teores maiores que os limites de toxidez. É necessário considerar, porém, que a aplicação dos fertilizantes numa lavoura repete-se anualmente, e a soma dos processos vitais e dos físico-químicos inerentes ao solo, vai gradativamente aumentar a biodisponibilidade dos elementos. Adicionalmente, os processos erosivos que atuam sobre as camadas aráveis e cultiváveis dos solos transportarão nas águas superficiais uma grande carga de elementos químicos em suspensão ou na forma iônica, que irão se concentrar nos sedimentos dos locais onde ocorra quebra da energia de transporte ou mudança de pH e Eh, como acontece nos lagos das barragens e nos estuários”.

Uma outra pesquisa, realizada entre 1995 e 1999, na microbacia de Caetés (RJ), com solo de textura silta/argilosa/arenosa e declividade acentuada similar à do alto Passaúna, mostrou que o uso de agroquímicos teve um impacto significativo nas concentrações de Zn, Cd, Pb, Mn e Ni nas amostras de água e de sedimento nos córregos situados a jusante da área de cultivo experimental, com quase 200% de aumento nas concentrações de Zn e Mn entre as amostras de sedimento localizadas a montante e a jusante (NUÑEZ *et al.*, 1999).

Finalmente, as estimativas de cargas anuais totais modeladas na área de estudo mostraram um predomínio das cargas de zinco (2636kg/ano) sobre as cargas de outros metais (de 21 a 582kg/ano), e das cargas de cobre (582kg/ano) sobre as de chumbo (230kg/ano). As estimativas apontaram também para uma equivalência entre as cargas de chumbo (230kg/ano) e de níquel (210kg/ano), sendo as cargas anuais totais de cromo (94kg/ano) e de cádmio (21kg/ano) muito inferiores às de outros metais. Em função do exposto, tais resultados sugerem que, em termos de carga metálica anual, a área de estudo tem um perfil mais próximo de uma microbacia rural do que uma microbacia urbanizada.

Entretanto, visto que o presente trabalho foi feito na base de dados da literatura para definir as concentrações médias do evento (CME) em função do uso do solo, é impossível sustentar categoricamente essa afirmação. Com efeito, conclusões definitivas a respeito dessa última precisariam estabelecer as CMEs

específicas da área de estudo, por meio de coletas de amostragem no campo durante vários eventos de chuva distintos.

TABELA 31 – CONTRIBUIÇÃO DE DIVERSAS FONTES PARA O ACÚMULO DE METAIS TRAÇOS TÓXICOS NO SOLO (%)

FONTE POLUÍDORA	As %	Cd%	Cr%	Pb%	Hg%
Resíduos animais e agrícolas	7	10	9,1	3,43	10,2
Resíduos de madeira	2,1	55	1,1	11	13,2
Resíduos urbanos	0,5	19	0,6	5,3	1,5
Esgoto e lixo orgânico	1,5	0,8	0,7	0,9	5,3
Resíduos indústria metalúrgica	0,13	0,18	0,16	1	5,3
Cinza de carvão	26,8	32,6	33,1	19	31,2
Fertilizantes e turfa	0,34	0,91	0,03	0,4	0,12
Descarte produtos manufaturados	46,3	5,4	50,8	38,5	8,1
Precipitação atmosférica	15,8	24	2,4	30,6	30

FONTE: MALAVOLTA (1994)

4.1.3 Cargas unitárias de poluente

Os resultados referentes às cargas unitárias de poluentes são apresentados de maneira resumida na Tabela 32, enquanto a Figura 36 apresenta os resultados gráficos do PLOAD para cada metal estudado em cada microbacia. Mais uma vez, o zinco foi o metal que apresentou as maiores cargas anuais unitárias com valores que variaram de 43 a 340g/ha/ano, enquanto o cádmio e o cromo apresentaram as menores cargas unitárias (de 1 a 10g/ha/ano).

Em termos de cargas unitárias, a distribuição quantitativa entre os metais segue a mesma tendência do que as cargas totais (Parágrafo 4.1.1):

$$\text{Zn} \gg \text{Cu} > \text{Ni} = \text{Pb} > \text{Cr} \gg \text{Cd}$$

A microbacia 1, menos antropizada, apresentou as menores cargas unitárias de metais (entre 1 e 43g/ha/ano em função do metal), enquanto a microbacia 3, mais urbanizada, apresentou cargas unitárias mais expressivas (entre 3 e 340 g/ha/ano em função do metal). As diferenças notáveis em termos de cargas totais anuais constatadas entre a microbacia 2 (de 6 a 820kg/ano em

função do metal) e a microbacia 4 (de 4 a 500kg/ano em função do metal) sugeriam que a microbacia 2 tem uma produção metálica bem menor do que a microbacia 4. Porém, pelas estimativas das cargas unitárias, essa diferença é bastante reduzida para os poluentes metálicos mais comuns: 0% para o cobre, 17% para o zinco, 23% para o níquel e 25 % para o chumbo e o cromo (apenas o cádmio tem uma diferença expressiva de 46%).

TABELA 32 – CARGAS UNITÁRIAS DE POLUENTES (kg/ha/ano) NAS MICROBACIAS DO ALTO PASSAÚNA

Metal	Microbacia 1	Microbacia2	Microbacia3	Microbacia4	Média bacia superior
Superfície (ha)	2275	3562	3410	1443	10660 (total)
Cd	0.0009	0.0016	0.002	0.003	0.0018
Cr	0.005	0.008	0.01	0.006	0.0072
Cu	0.009	0.05	0.078	0.05	0.046
Pb	0.005	0.015	0.025	0.02	0.0162
Ni	0.009	0.017	0.02	0.013	0.0147
Zn	0.043	0.23	0.34	0.28	0.223

FONTE : O autor (2009)

Portanto, o uso das cargas unitárias mostra que a diferença de superfície de 40% entre as microbacias 2 e 4 não tem muita influência na produtividade metálica de cada uma das duas microbacias. Isso sugere que essas duas microbacias são mais próximas em termos de produtividade metálica do que poderiam fazer-nos pensar as estimativas de cargas totais apresentadas no Parágrafo 4.1.2.

Por outro lado, apesar de apresentar superfícies quase idênticas, com apenas 4,2% de diferença, as microbacias 2 e 3 se diferenciam claramente em termos de cargas unitárias: 15% para o níquel, 20% de diferença para o cádmio e o cromo, 32% para o zinco, 36% para o cobre e 40% para o chumbo.

Tais resultados indicam que a microbacia 3 deveria ser prioritária para implementar medidas de redução das cargas poluidoras metálicas em função do potencial poluidor das suas fontes fixas e difusas, enquanto a situação da microbacia 1 ainda não justifica tais providências. Já as microbacias 2 e 4 apresentam uma situação idêntica entre elas, sendo aquela menos preocupante do que a microbacia 3 em termos de cargas poluidoras metálicas.

4.1.4 Fontes fixas e difusas

Entre as fontes fixas identificadas no presente trabalho, as cargas de cobre, chumbo, níquel e zinco provenientes do esgoto bruto lançado na microbacia « *montante BR 277* », assim como as cargas de cobre e zinco provenientes do efluente da indústria de papelão e da água de drenagem do trecho da BR 277 na microbacia « *entrada do reservatório* » representaram fontes notáveis de poluição metálica. Porém, essas cargas permaneceram sempre muito inferiores às cargas oriundas das fontes difusas em cada microbacia (Figura 37, a esquerda). Na área de estudo, as estimativas de cargas anuais totais provenientes de fontes difusas sempre foram muito superiores às provenientes de fontes fixas, com um fator multiplicador de 5 até 100 vezes maior, em função do metal considerado (Figura 37, à direita).

Em função da grande diferença entre as estimativas de cargas totais oriundas de fontes fixas e às oriundas de fontes difusas (Parágrafo 3.3), não se justifica tomar medidas ambiciosas para reduzir as cargas metálicas oriundas das fontes fixas identificadas na área de estudo. Com efeito, várias medidas de redução das cargas de poluentes de fontes fixas presentes na bacia já foram implementadas logo após a criação da Área de Preservação Ambiental do Passaúna, em 1991 (Decreto da prefeitura de Curitiba nº 80/91 do 06/03/1991), entre outras a remoção das indústrias mais poluidoras (XAVIER, 2005). Conforme os resultados apresentados, estima-se que seria mais estratégico daqui em diante investir para melhorar o controle das fontes de poluição metálicas difusas a montante do reservatório. Tal controle poderia ser feito por meio de várias ações práticas denominadas de “*Best Management Practice ou BMP*” na literatura norte americana (ROUGE RIVER PROJECT, 1998), tais como:

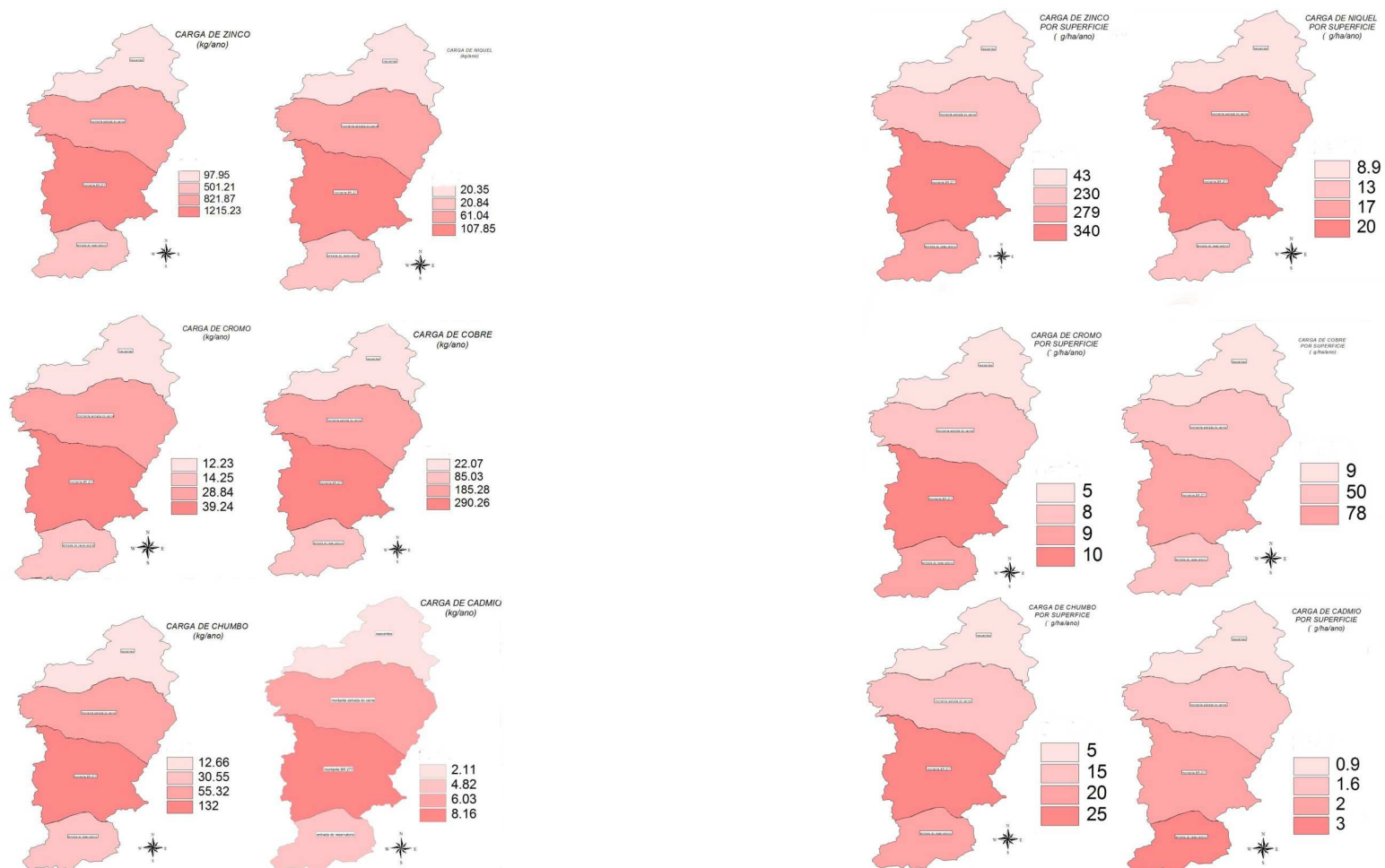


FIGURA 36 – CARGAS ANUAIS TOTAIS (Kg/ano) E CARGAS UNITÁRIAS DE METAIS (g/ha/ano) NAS MICROBACIAS DO ALTO PASSAÚNA CALCULADAS PELO MODELO PLOAD

FONTE: O autor -2009

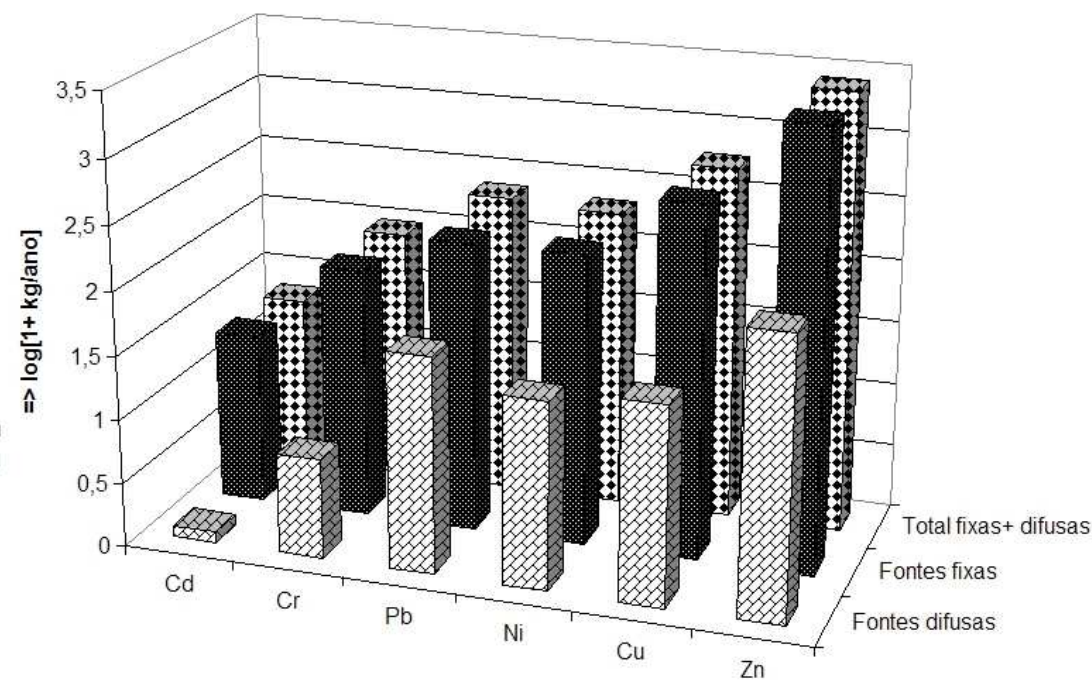
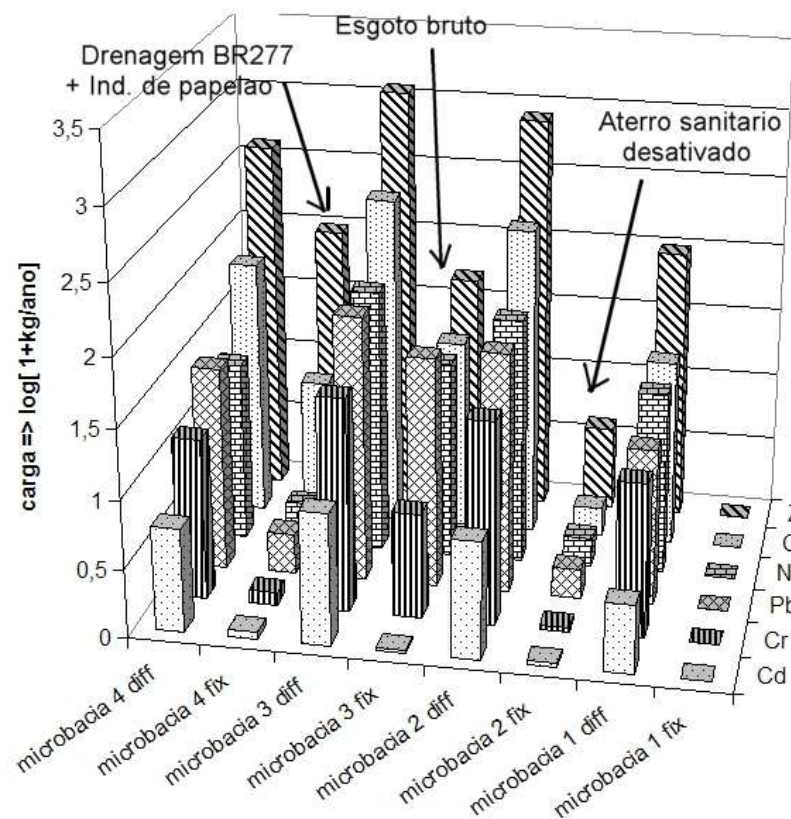


FIGURA 37 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CARGAS TOTAIS FIXAS E DIFUSAS EM CADA MICROBACIA ESTUDADA (ESQU.) E SOMA DA CARGAS ANUAIS TOTAIS ORIUNDAS DE FONTES FIXAS E DIFUSAS NO ALTO PASSAÚNA (DIR.)

FONTE : O autor (2009)

- a criação de redes de coleta das águas pluviais com tratamento das águas coletadas em zonas de ocupação urbana média a alta (lagoas de decantação);
- controle da ocupação do solo, por meio do planejamento urbano, incluindo a proibição dos usos mais poluidores nas áreas críticas da bacia;
- redução das quantidades de fertilizantes e agrotóxicos aplicados anualmente na bacia, por meio da fiscalização e da educação ambiental;
- prevenção da erosão dos solos, por exemplo, por meio de ações de reflorestamento nas partes mais expostas da bacia.

4.1.5 Comparação entre as cargas metálicas de duas bacias vizinhas

A aplicação do modelo PLOAD permitiu fazer uma comparação das cargas metálicas de origem difusas entre a bacia do rio Passaúna e as duas bacias vizinhas, ambas localizadas na Região Metropolitana de Curitiba. O modelo foi rodado utilizando os mesmos parâmetros: (1) de precipitação média anual, (2) de concentrações médias de poluente por evento, (3) de coeficientes de impermeabilização do solo. A única diferença residiu nos usos do solo diferenciados e nas diferenças de superfícies ocupadas pelos distintos usos do solo em cada bacia, sendo as três bacias de superfície próximas (Figura 38)

A bacia do rio Barigüi apresenta um perfil de bacia urbana (com ocupação urbana de 73,2%), enquanto a bacia do rio Verde tem um perfil de bacia rural, isto é, apresenta 52,22% da superfície coberta por vegetação e campo e 32,3% com culturas.

Em termos de cargas metálicas anuais, a bacia do rio Passaúna está mais próxima da bacia do rio Verde, com perfil rural, do que da bacia do rio Barigüi, com perfil urbanizado. Com efeito, a bacia do Passaúna produz cargas anuais de 12% até 35% maiores do que a bacia rural do rio Verde, com uma superfície apenas 10% maior do que essa última. Por outro lado, a bacia do rio Barigüi produz cargas anuais de 292% até 528% maiores do que a bacia do rio Passaúna, apesar de ter uma superfície apenas 22% maior.

Em termos de cargas unitárias metálicas, as diferenças são também mais expressivas entre a bacia do rio Barigüi e do rio Passaúna (de 236 até 438% maiores, segundo o metal considerado) do que entre a bacia do Passaúna e do rio Verde (de 121 a 168% maiores, Tabela 33).

Com base dos resultados do PLOAD, é possível afirmar que a bacia do Passaúna tem ainda um perfil de bacia rural, tal como a bacia do rio Verde e se diferencia bastante da bacia do rio Barigüi com perfil urbanizado. A diferença de perfil com a bacia do rio Barigüi foi particularmente notável para as cargas unitárias de níquel e chumbo (Figura 40), situação que poderia ser explicada pela importância de áreas ocupadas por indústrias e mineração (5,8%), comércios e habitações (29,84%) nesta última bacia (SUDERHSA, 2000).

4.1.6 Comparação entre as cargas de metais de outras bacias no mundo

Comparando as cargas unitárias de metais obtidas por este trabalho com algumas oriundas da literatura mundial, cujos valores foram obtidos por meio de amostragem de campo ou de laboratório, pode-se deduzir da observação da Figura 39 que:

- em cada microbacia estudada as cargas unitárias de metais seguiram a mesma tendência: Zinco >> Cobre ≥ Chumbo >> Cádmio;
- a microbacia das nascentes do Passaúna poderia ser comparada com as microbacias naturais, ou seja, sem impacto antrópico notável, do sul da Califórnia (ACKERMAN e SCHIF, 2002) e do norte da Austrália, região de Darwin, que apresentam média anual de precipitação equivalente à do Passaúna, em torno de 1600 mm por ano (PADOVAN, 2000). Para estes autores, uma microbacia natural apresenta cargas unitárias entre 0,1 e 1 g/ha/ano para o cádmio, 9 e 14 g/ha/ano para o cobre, 2 e 5 g/ha/ano para o chumbo e entre 5 e 40 g/ha/ano para o zinco;
- a parte superior da bacia do Passaúna, a montante do reservatório, apresentaria cargas unitárias de metais equivalentes às das microbacias rurais da Califórnia e do norte da Austrália: nesse tipo de microbacia natural, as cargas unitárias apresentam valores entre 1 e 3 g/ha/ano para o cádmio, 9 e 50 g/ha/ano para o cobre, 5 e 16 g/ha/ano para o chumbo e entre 3 e 220 g/ha/ano para o zinco (PADOVAN, 2000; ACKERMAN e SCHIF, 2002);

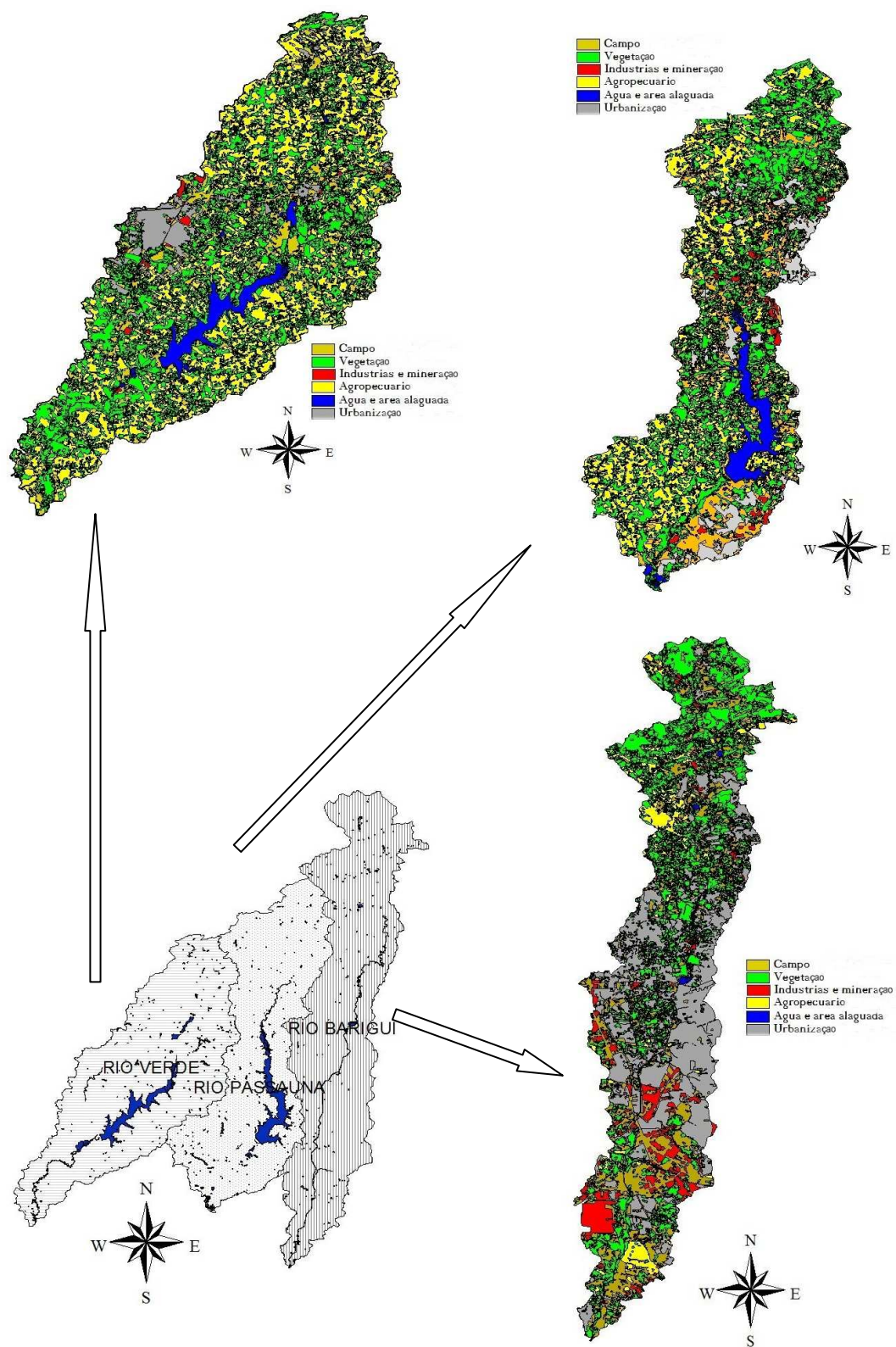


FIGURA 38 – USOS DO SOLO NAS BACIAS DO RIO VERDE, PASSAÚNA E BARIGÜI

FONTE: SUDERHSA (2000)

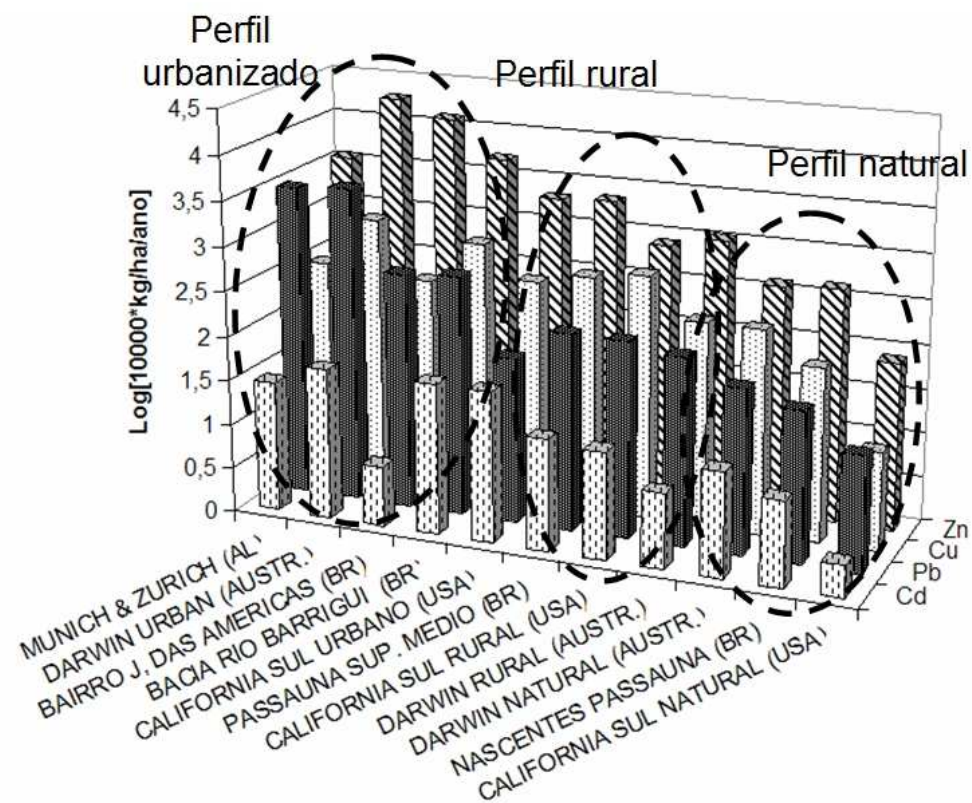


FIGURA 39 – COMPARAÇÃO DAS CARGAS UNITÁRIAS DO PASSAÚNA COM OUTRAS MICROBACIAS NO MUNDO

FONTE: PUSH (2007): microbacia do Jardim das Américas – Curitiba – Brasil – GOETTLE e KRAUTH (1985): Microbacias de Munich e Zurich – Alemanha – PADOVAN (2000): Microbacias de Darwin – ACKERMAN e SCHIFF (2002): Microbacias da South Califórnia Bight - Califórnia sul

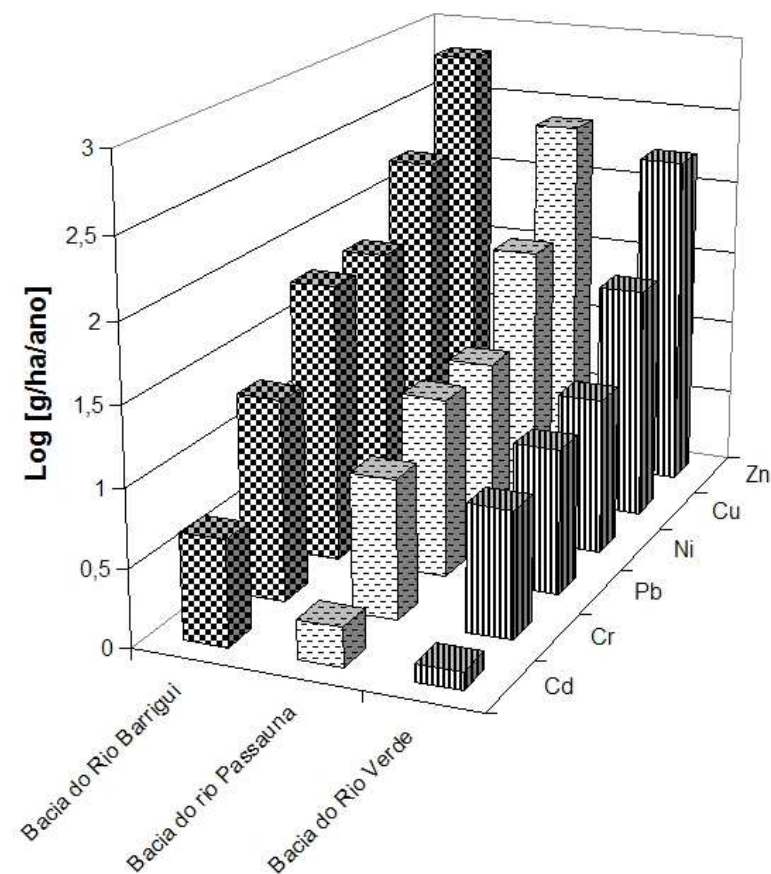


FIGURA 40 – CARGAS UNITÁRIAS DE METAIS NAS BACIAS DOS RIOS VERDE, PASSAÚNA E BARRIGÜI

FONTE: O autor (2009)

- a parte superior da bacia do Passaúna, em termos de cargas unitárias de Cd, Cu, Pb, Zn, diferenciaria-se das microbacias urbanizadas que apresentaram cargas unitárias na faixa de 2 a 15 g/ha/ano para o cádmio, de 80 a 100g/ha/ano para o cobre, de 128 a 350g/ha/ano para o chumbo e de 900 a 3350g/ha/ano para o zinco (GOETTLE e KRAUTH, 1985; PADOVAN, 2000; ACKERMAN e SCHIF, 2002; PUSH, 2007).

Portanto, a comparação das cargas unitárias de metais calculadas na zona de estudo com as de outras microbacias no mundo apóitaria a conclusão formulada no Parágrafo 4.1.1, ou seja, que essa parte da bacia do Passaúna apresentaria um perfil típico de microbacia rural. Além disso, este perfil se diferenciaria significativamente dos perfis de microbacias urbanizadas, quando são examinadas as cargas metálicas unitárias respectivas.

4.2 AMOSTRAGEM

4.2.1 Parâmetros de campo e amostras de água

Os resultados obtidos para os principais parâmetros analisados nas amostras de água coletadas ao longo das três coletas serão apresentados e discutidos (vazão, pH, oxigênio dissolvido, condutividade, turbidez, concentrações de metais totais e dissolvidos). As principais informações trazidas sobre o estado do rio serão destacadas, discutidas e comparadas com os limites da legislação vigente para a classe na qual se enquadra o rio Passaúna.

4.2.1.1 Vazão

As vazões medidas apresentaram aumento significativo ao longo do curso do rio devido aos aportes dos afluentes (Figura 41), o que denota a importância dos afluentes na qualidade das águas deste trecho do rio. As duas últimas coletas foram realizadas após épocas de chuvas fortes na região de Curitiba (verão).

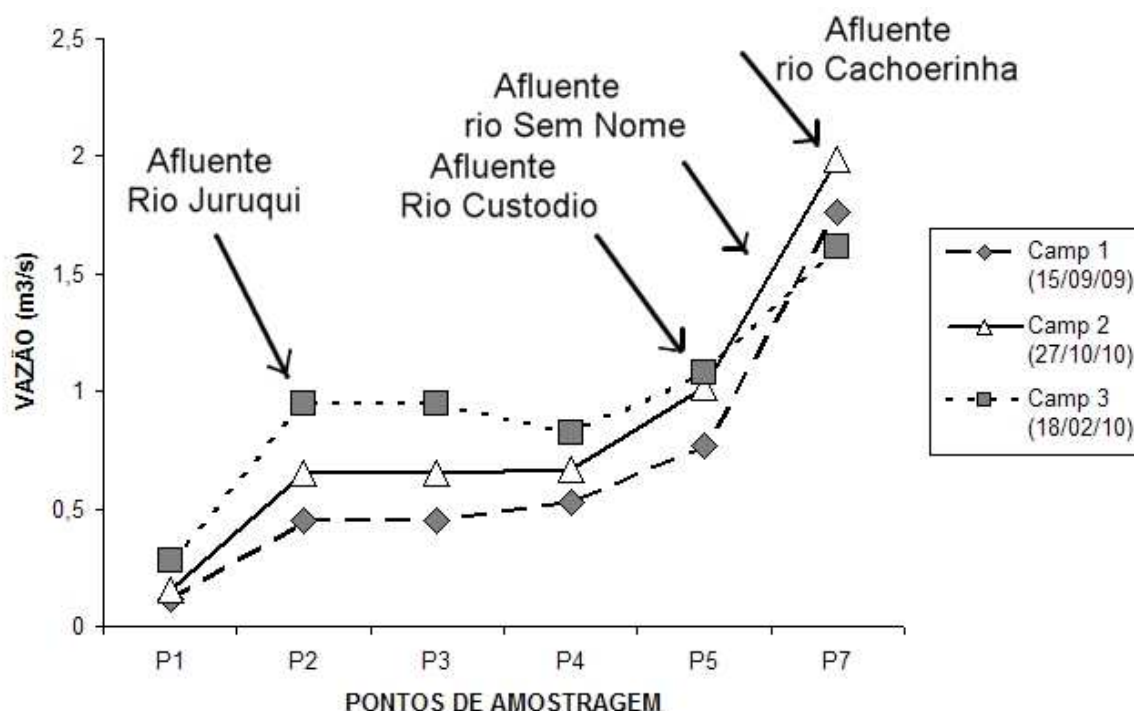


FIGURA 41 – VAZÕES EM DIFERENTES PONTOS DE AMOSTRAGEM – 3 COLETAS

P1, P2,P3 = medição com molinete / P5 e P7 = medição com régua liminométrica

FONTE: O autor / SUDERHSA (2009/2010)

4.2.1.2 pH e oxigênio dissolvido

Nas três coletas, o pH apresentou um leve aumento entre os pontos 1 e 2. Por outro lado, ele mostrou uma leve queda entre o ponto 5 e os pontos mais próximos da entrada do reservatório (Figura 42), sem ultrapassar os limites da Resolução CONAMA n° 357/05 para águas de classe II. Os pontos 1, 2 e 3 são localizados na área geológica da formação Capiru do grupo *Açungui* (ver parágrafo 3.1), cujo aquífero cárstico alimenta subterraneamente os nascentes do rio Passaúna e seus afluentes nascidos nesta zona. As rochas calcárias dolomíticas desse grupo geológico se dissolvem sob a ação da percolação para produzir íons de magnésio, cálcio e bicarbonato levados até as águas de superfície. Portanto, as águas de superfície nessa região apresentam:

- um caráter nitidamente alcalino, pois a alcalinidade medida pelo IAP entre os pontos P1 e P3 ao longo das 12 coletas de monitoramento efetuadas entre 2006 e 2008 ficou entre 115 e 130 (IAP, 2009). MEGER (2007), obteve em janeiro de 2006 concentrações de HCO_3^- em 137,5 mg/L nas amostras de água coletadas nos pontos P2 e P3.

- o uma assinatura hidrogeoquímica marcada por anomalias em concentrações dos cátions Ca^{2+} em 25mg/L e Mg^{2+} em 10mg/L (LICHT, 2001). MEGER obteve, em janeiro de 2006, concentrações de Ca^{2+} em 24 mg/L e de Mg^{2+} em 14mg/L nas amostras de água coletadas nos pontos P2 e P3.

O aumento de pH entre o ponto 1 e 2 pode ser explicado pelos aportes dos íons alcalinos das águas do rio *Juriqui* que desemboca no rio *Passaúna* a montante do ponto 2. Essa tendência de aumento do pH foi particularmente visível em épocas de chuvas intensas, como foi o caso nas coletas 2 e 3, pois a percolação nas rochas dolomíticas da região aumenta a alimentação subterrânea dos rios e, por conseguinte, a vazão dos rios *Juriqui* e *Passaúna*. O rio *Cachoerinha*, que desemboca no rio *Passaúna* perto do ponto 7, também tem suas nascentes na área da formação *Capiru* e apresenta águas alcalinas, como pode ser comprovado nos dados de monitoramento do IAP, estação de monitoramento n°AI33A (IAP, 2009).

Pelas mesmas razões, a queda progressiva de pH a partir do ponto 5 até a entrada do reservatório (ponto 8) pode ser explicada pela localização desses pontos em formações geológicas não-carbonatadas. Com efeito, a predominância de solos siltico-argilosos impermeáveis da formação geológica *Atuba* presente nesse trecho da bacia facilita o escoamento superficial da água de chuva até os cursos d'água, proporcionando um efeito de diluição das águas alcalinas das cabeceiras pelas águas de superfície mais neutra dos afluentes da região (rios *Custódio*, *Sem Nome* e *Cachoeira*). Porém, essa queda do pH foi mais fraca em época de chuvas intensas (coleta 3), o que poderia indicar que nesta situação climática a alimentação do rio *Passaúna* pelas águas carbonatadas da zona cárstica predomina sobre a alimentação do rio pelo escoamento superficial e afluentes da zona de solos do complexo gnaisso-migmático situada mais a jusante

Portanto as águas de superfície nessa região apresentam:

- o um caráter nitidamente alcalino, pois a alcalinidade medida pelo IAP entre os pontos P1 e P3 ao longo das 12 coletas de monitoramento efetuadas entre 2006 e 2008 ficou entre 115 e 130 (IAP, 2009). MEGER (2007), obteve em janeiro de 2006 concentrações de HCO_3^- em 137,5 mg/L nas amostras de água coletadas nos pontos P2 e P3.

- o uma assinatura hidrogeoquímica marcada por anomalias em concentrações dos cátions Ca^{2+} em 25mg/L e Mg^{2+} em 10mg/L (LICHT, 2001). MEGER (2007), obteve em janeiro de 2006 concentrações de Ca^{2+} em 24mg/L e de Mg^{2+} em 14mg/L nas amostras de água coletadas nos pontos P2 e P3.

O aumento de pH entre o ponto 1 e 2 pode ser explicado pelos aportes dos íons alcalinos das águas do rio *Juriqui* que desemboca no rio *Passaúna* a montante do ponto 2. Essa tendência de aumento do pH é particularmente visível em épocas de chuvas intensas, como foi o caso nas coletas 2 e 3, pois a percolação nas rochas dolomíticas da região aumenta a alimentação subterrânea dos rios e por conseguinte a vazão dos rios *Juriqui* e *Passaúna*. O rio *Cachoerinha*, que desemboca no rio *Passaúna* perto do ponto 7, também tem seus nascentes na área da formação *Capiru* e apresenta águas alcalinas, como pode ser comprovado nos dados de monitoramento do IAP, estação de monitoramento n° AI33A (IAP, 2009).

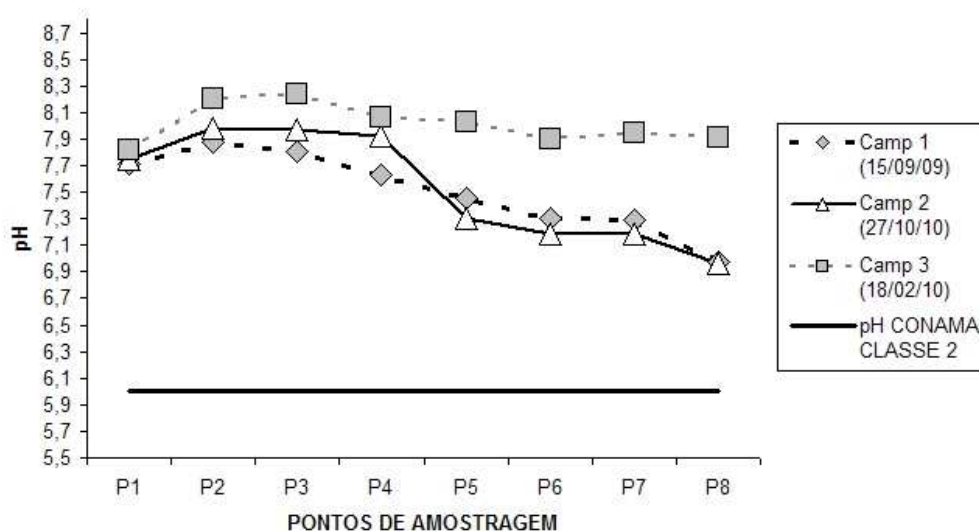


FIGURA 42 – pH DA ÁGUA NAS TRÊS COLETAS DE AMOSTRAGEM

FONTE: O autor (2009)

Pelas mesmas razões, a queda progressiva de pH a partir do ponto 5 até a entrada do reservatório (ponto 8) pode ser explicada pela localização desses pontos em formações geológicas não-carbonatadas. Com efeito, a predominância de solos silto-argilosos impermeáveis da formação geológica *Atuba* presente nesse trecho da bacia facilita o escoamento superficial da água de chuva até os cursos d'água, proporcionando um efeito de diluição das águas alcalinas das cabeceira pelas águas de superfície mais neutra dos afluentes

da região (rios *Custodio*, *Sem Nome* e *Cachoeira*). Porém, essa queda do pH foi mais fraca em época de chuvas intensas (coleta 3), o que poderia indicar que nesta situação climática a alimentação do rio *Passaúna* pelas águas carbonatadas da zona cárstica predomina sobre a alimentação do rio pelo escoamento superficial e afluentes da zona de solos silto-argiloso situada mais a jusante.

Nas três coletas realizadas, o **oxigênio dissolvido** diminuiu respectivamente de 5,9 / 6,8 / 8,5mg/L para 4,2 / 4,8 / 6,5mg/L nas três coletas entre o ponto localizado próximo das nascentes e o ponto localizado na entrada do reservatório (Figura 43), sem ultrapassar os limites da resolução CONAMA nº 357/05 para águas de classe II (5mg/L), exceto para o último ponto, localizado no reservatório, na segunda coleta.

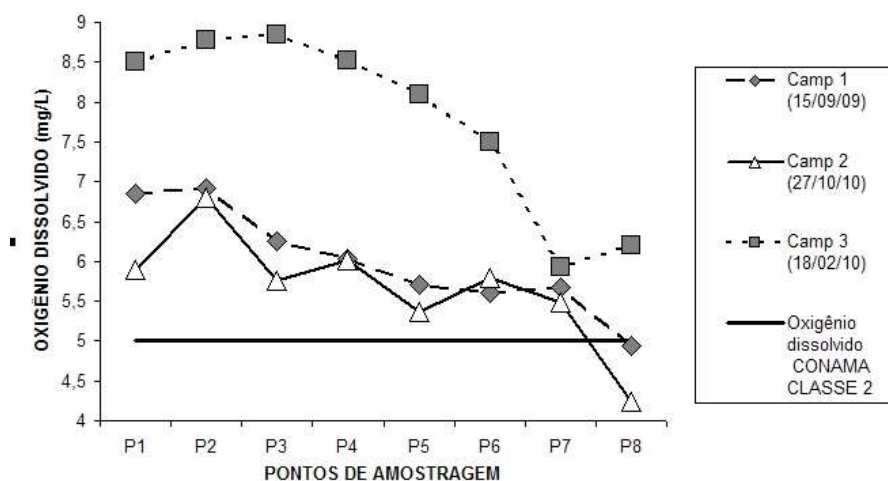


FIGURA 43 – OXIGÊNIO DISSOLVIDO NA ÁGUA NAS TRÊS COLETAS DE AMOSTRAGEM

FONTE: O autor (2009)

Esta tendência de queda pode ser explicada pela crescente contaminação orgânica a que este trecho do rio está submetido, particularmente a partir do ponto 5, onde estão localizadas ocupações irregulares, sem coleta de esgoto (SILVA, 2007). Por outro lado, a queda acentuada observada no reservatório, ponto 8, pode ser explicada pelo processo de eutrofização a qual é submetido o reservatório (XAVIER, 2005). As concentrações maiores de oxigênio dissolvido registradas durante a terceira coleta podem ser explicadas pelo volume maior de águas não poluídas aportadas pelo afluente *Juriqui* a partir do ponto 2 nas cabeceiras do rio *Passaúna* (a vazão sobe de 0,27m³/s para quase 1m³/s, ver Figura 41), assim como pelas fortes chuvas anteriores à coleta, que

proporcionam um efeito de diluição da poluição orgânica ao longo do rio e dentro do reservatório.

4.2.1.3 Condutividade e Turbidez

Nas três coletas, a **condutividade** apresentou tendência de queda de 380-400µS/cm para 210µS/cm entre os pontos localizados na cabeceira do rio e aqueles localizados na entrada do reservatório (Figura 44), porém com alguns pontos apresentando subida brusca, caso do ponto 4, na primeira coleta, chegando a 510µS/cm, ou queda brusca, caso do ponto 2, na segunda coleta, caindo até 196µS/cm. Todos os valores de condutividade medidos no presente trabalho ficaram abaixo dos 1000µS/cm, considerados como limite máximo normal para rios de água doce não poluídos (CHAPMAN, 1992). Esse padrão de queda pode ser explicado pelas mesmas causas que justificam a queda do pH, ou seja, a forte mineralização alcalina das águas na região das nascentes, sob alimentação do aquífero cárstico. Segundo LICHT (2001), a condutividade elevada das águas de superfície, junto com a presença dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , representa a assinatura hidrogeoquímica da formação dos corpos de calcário magnesiano do Grupo *Açungui*.

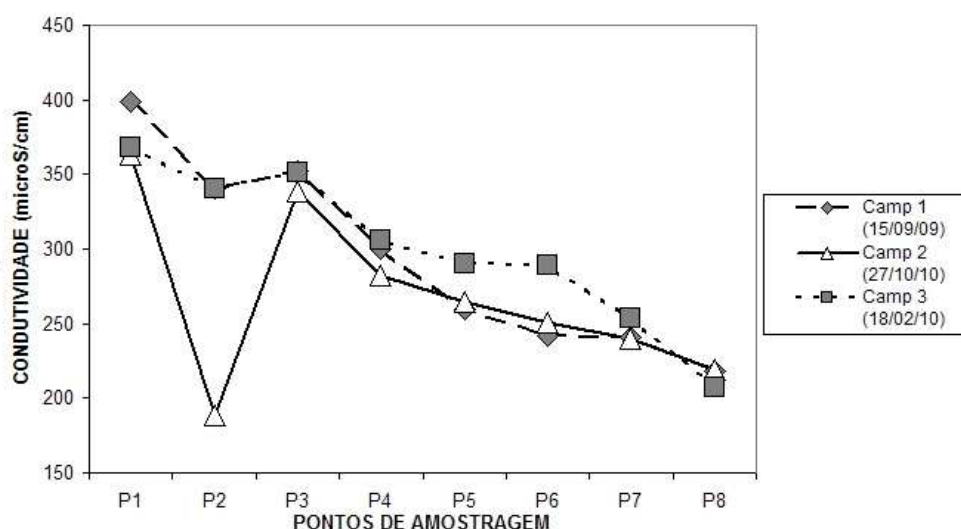


FIGURA 44 – CONDUTIVIDADE DA ÁGUA NAS TRÊS COLETAS DE AMOSTRAGEM

FONTE: O autor (2009)

A **turbidez** apresentou uma tendência de aumento entre o ponto 1, localizado perto das nascentes, e o ponto 7, localizado perto da entrada do reservatório (Figuras 45). Tal aumento foi, provavelmente, devido à crescente contaminação orgânica com material particulado (lançamentos de esgoto bruto).

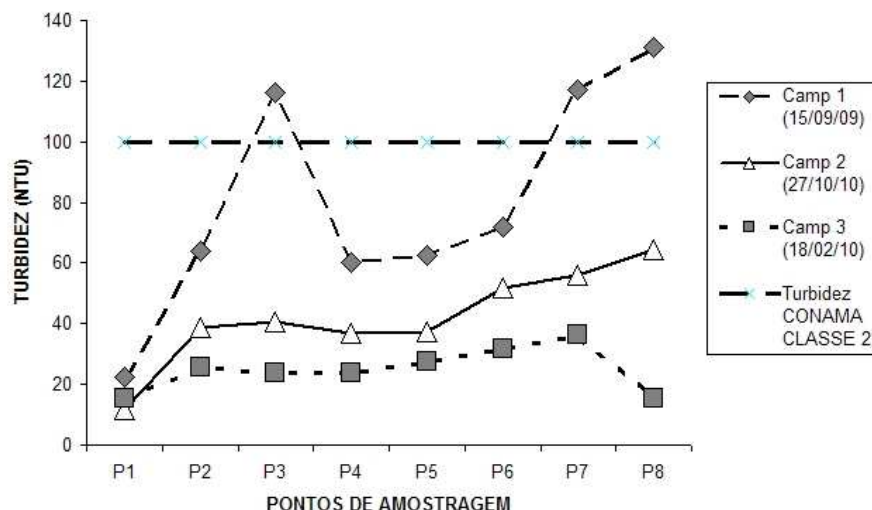


FIGURA 45 – TURBIDEZ DA ÁGUA NAS TRÊS COLETAS DE AMOSTRAGEM

FONTE: O autor (2009)

O aumento da vazão na segunda e na terceira coleta proporcionou um efeito de diluição maior dos materiais túrbidos drenados até as águas do rio, o que permitiu que cada um dos oito pontos de amostragem ficasse abaixo dos limites estabelecidos pela CONAMA n° 357/05, enquanto houve violações nos pontos 3, 7 e 8 durante a primeira coleta, que apresentou a menor vazão das três. Também houve grande diferença de turbidez entre o ponto 2 e 3 nessa coleta, apesar de estar localizado apenas 300 metros à jusante. A influência do efluente do aterro sanitário desativado da Lamenha Pequena poderia explicar essa diferença. Com efeito, essa diferença seria menor em épocas de chuvas intensas, como foi constatado nos dias anteriores às coletas 2 e 3, devido ao efeito de diluição maior do lixiviado drenado até a água do rio.

4.2.1.4 Análises de metais totais na água

Em função dos limites de detecção do equipamento empregado, que é de 10µg/L para todos os metais, com exceção do níquel com 50µg/L e do cádmio com 5µg/L, só foram identificadas concentrações de zinco total nas amostras de águas coletadas durante as duas primeiras coletas, com concentrações entre 10 e 60µg/L (Anexo 3 e Figura 47). As amostras da última coleta não apresentaram concentrações de metais superiores aos limites de detecção do equipamento, provavelmente em função da alta vazão do rio nesse dia (vazões de 110 a 135% maiores nos primeiros pontos de amostragem). Segundo STUMM e MORGAN (1996), o zinco é um elemento de grande mobilidade no meio aquático, pois 40%

do zinco total presente na coluna d'água não poluída aparece na forma de íon livre Zn^{2+} . Ele é um dos metais que têm a sua forma de íon livre predominante nas águas naturais, junto com o níquel, o cádmio e o cobalto, entre outros. Nas condições de pH encontradas no rio Passaúna (entre 7,1 e 8,3), a Figura 46 mostra que as formas aquosas do zinco (íon livre e complexada com o ânion carbonato) predominam nitidamente sobre as formas sólidas precipitadas (óxidos e hidróxidos). Os hidróxidos e carbonatos não têm grande influência na concentração do zinco dissolvidos nas águas, o que leva esse elemento a predominar sob a forma iônica e associada aos colóides inorgânicos nas águas de superfície.

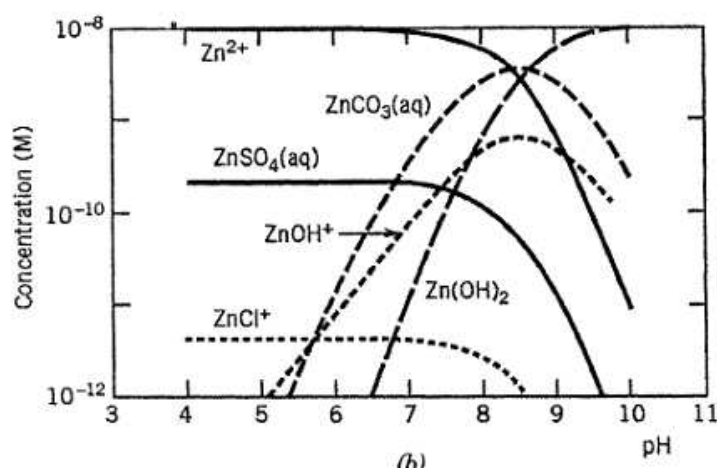


FIGURA 46 – FORMAS DO ZINCO EM FUNÇÃO DO pH EM CONDIÇÕES NATURAIS (ÁGUAS DE SUPERFÍCIE NÃO POLUÍDAS)

FONTE: LANGMUIR *et al.* (2004)

Na avaliação das cargas metálicas oriundas de fontes fixas e difusas nas quatro microbacias estudadas no presente trabalho (Parágrafos 4.1.1 e 4.1.2), o zinco e o cobre foram os dois metais que apresentaram as maiores cargas. Contudo, o cobre apresenta uma mobilidade reduzida no meio aquático, pois a forma de cátion livre responde por somente 2% das formas totais presentes no meio aquático (STUMM e MORGAN, 1996). Portanto, apesar da água do rio ter concentrações significativas de íons carbonatados, parece bastante lógica a detecção do zinco nas amostras de água, enquanto os outros metais não foram detectados na coluna d'água devido às suas baixas mobilidades e/ou cargas reduzidas. Durante a primeira coleta, o zinco apareceu nos dois pontos mais suscetíveis a apresentar micropoluentes metálicos, ou seja, o ponto 3, a jusante do aterro sanitário, e o ponto 8, na entrada do reservatório, sendo que esse

último recebendo todas as cargas de metais coletadas pelo rio a montante. Já na segunda coleta, o zinco apareceu em um número maior de pontos, o que poderia ser explicado pela maior ação de drenagem dos solos causada pelas chuvas anteriores à coleta. Além dos pontos 2 e 3, que recebem diretamente ou por infiltração o lixiviado do aterro sanitário, houve detecção de zinco nos pontos localizados nas microbacias mais antropizadas (pontos 5 a 8). Enfim, a ausência de detecção do zinco total na terceira coleta poderia ser explicada pela grande vazão do rio na cabeceira (Figura 41), gerando diluição do zinco presente na coluna d'água. Por meio dos resultados obtidos, é possível concluir que os limites estabelecidos pela resolução CONAMA nº357/05 foram cumpridos para cromo, chumbo, níquel e zinco nas três coletas, pois para os outros metais o limite de quantificação do equipamento empregado estava superior aos limites do CONAMA (Anexo 3).

As medições de metais dissolvidos detectaram também a presença de zinco nas amostras de água filtradas, porém em concentrações geralmente iguais ou maiores aquelas de metais totais (Figura 47, parte inferior). Isso demonstra que, apesar das providências tomadas para minimizar a contaminação, houve sim contaminação das amostras durante a fase de filtração no laboratório (provavelmente pelas partículas de zinco contidas na atmosfera do laboratório, pois a vidraria e as membranas foram previamente descontaminadas como apresentado no capítulo "Material e Métodos"). A medição de metais dissolvidos nas águas de superfície é altamente vulnerável a contaminação e a grandes erros analíticos (HOROWITZ *et al.*, 1996), tal contaminação foi comprovada no presente trabalho pelos teores de zinco nos brancos analíticos das três coletas, entre 80 e 180 µg/L, que foram preparados à base de água ultrapura tipo I. Os brancos de campo filtrados apresentaram também teores de zinco dissolvido entre 50 e 100 µg/L, enquanto os brancos não filtrados apresentaram teores abaixo dos limites de detecção (uma vez só houve detecção de zinco em 20 µg/L). Em função do exposto, os resultados de metais dissolvidos não serão discutidos.

4.2.2 Amostras de sedimento

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos para os principais parâmetros analisados nas amostras de sedimentos coletadas ao

longo das três coletas (granulometria, COT, concentrações de metais). Para cada parâmetro, os resultados mais relevantes serão discutidos. Finalmente, o uso de quatro tipos de indicadores de contaminação dos sedimentos (Fator de Contaminação, Fator de Enriquecimento, Index geoacumulativo e Index de poluição dos sedimentos), e de duas ferramentas estatísticas (correlação de *Pearson* e Análise em Componentes Principais) permitirão obter uma visão mais clara dos processos de contaminação metálica dos sedimentos na zona de estudo, em relação com o *background* geoquímico.

4.2.2.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica permitiu avaliar a representatividade da fração mais fina das amostras de sedimento coletadas, pois tal fração apresenta maior capacidade de adsorção de metais traços (ver Parágrafo 2.4.2). Existe uma predominância da fração de menor granulometria ($<0,177$ mm), composta por argila e silte em todas as amostras, com exceção dos pontos 3 e 7, onde predomina a fração arenosa de diâmetro $> 0,180$ mm (Figura 55). Não houve variações grandes ($>30\%$) da composição granulométrica de cada ponto nas três coletas.

Nos pontos 3 e 7, a predominância da fração arenosa sobre a fração mais fina desqualificou o peneiramento da amostra com a peneira de malha mais fina de diâmetro $0,177$ mm (80mesh). Com efeito, tal peneiramento teria resultado na recuperação da fração mais fina da amostra, que não teria sido representativa da amostra total, por representar menos de 40% da composição da amostra total, ou seja, de apenas 15 a 39% da amostra do ponto 3 e de apenas 29 a 39% da amostra do ponto 7. Com efeito, conforme a metodologia recomendada pela IAEA (2003), existe um limite de representatividade da fração mais fina que deve ultrapassar os 40% da composição total da amostra, sob pena de analisar uma fração que não seja representativa da amostra total coletada.

A textura granulométrica do Ponto 1 variou de arenosa ligeiramente siltosa a siltosa ligeiramente arenosa (Figura 49), que pode ser relacionada com a formação geológica *Capiru*, com porcentagens variáveis de cada fração em função da composição local das formações superficiais compostas de filitos, rochas carbonatadas e custas de quartzito (DIAS,1997);

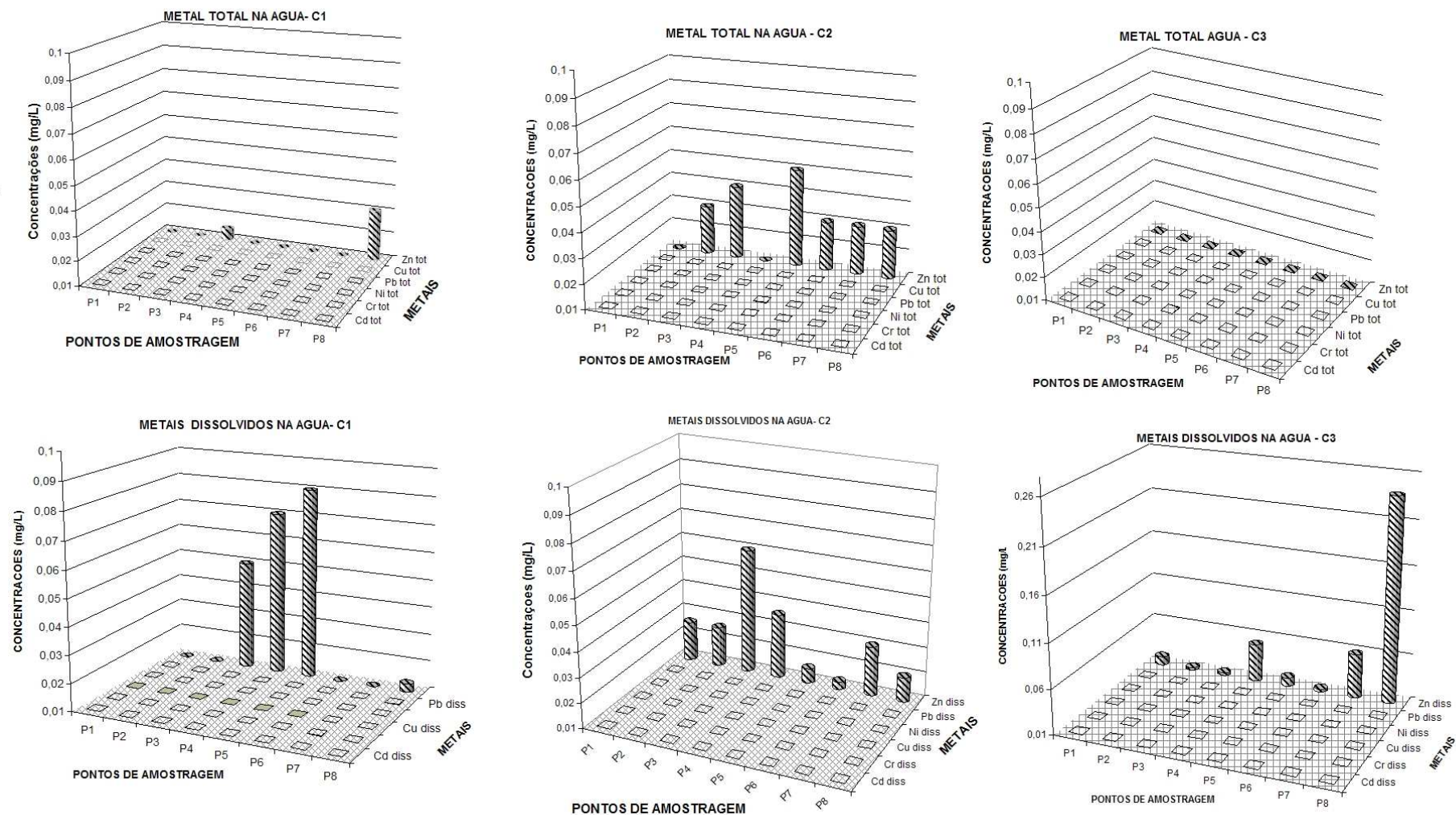


FIGURA 47 – METAIS TOTAIS E DISSOLVIDOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NA TRÊS COLETAS

FONTE: O autor/LACTEC (2010)

A textura granulométrica do Ponto 2 variou de siltosa a siltosa ligeiramente arenosa (Figura 49), que também pode ser relacionada com a sua localização geológica nas estratigrafias do tipo argilitos (argila) e arrimitos (silte) da formação *Capiru* (Figura 48). Tal localização explicaria a maior porcentagem de argila e silte em relação ao Ponto 1;

A textura granulométrica do Ponto 3 variou de arenosa a arenosa ligeiramente siltosa, que pode ser relacionada com a sua localização geológica nas estratigrafias do tipo arrimitos (silte), arenitos (areia) e diabásio (pedregulhos) da formação *Capiru* (Figura 48). Com efeito, apesar da sua localização próxima do Ponto 2 (300m a jusante seguindo o leito do rio), a fração de areia e pedregulho predominou nitidamente em função da erosão das estratigrafias do tipo arrimitos, arenitos e do dique de diabásio que apresentam uma granulometria maior;

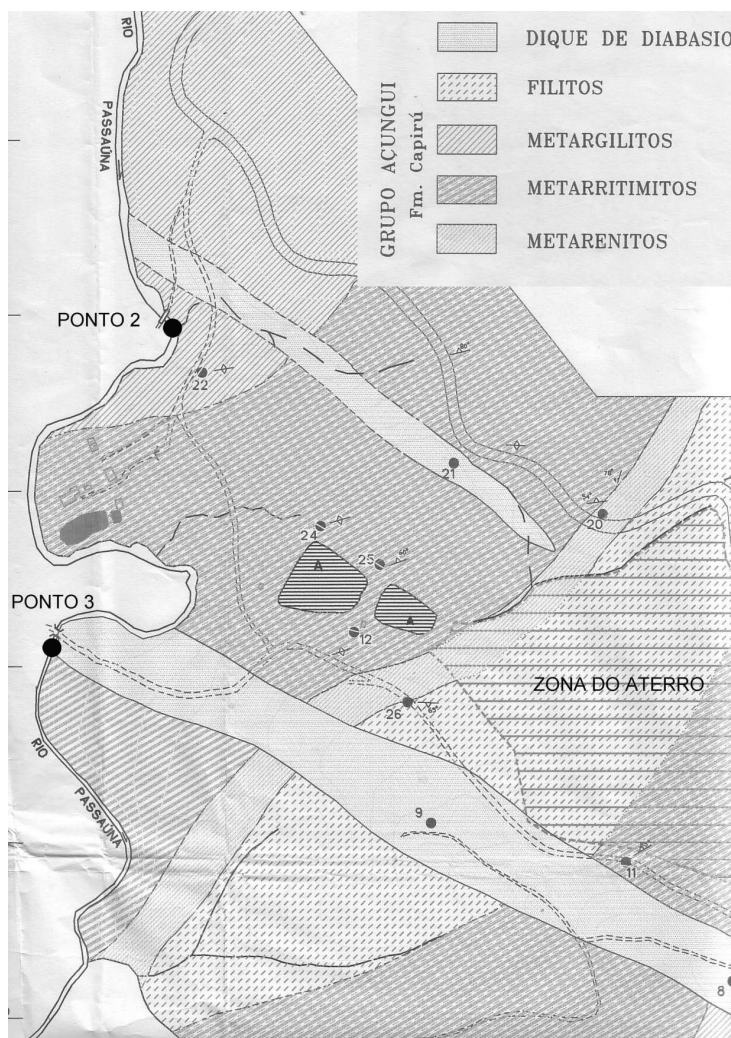


FIGURA 48 – GEOLOGIA DA ZONA DO ATERRO DESATIVADO DE LAMENHA PEQUENA

FONTE: CONSÓRCIO MULTISERVICE/SANIPLAN (1996)

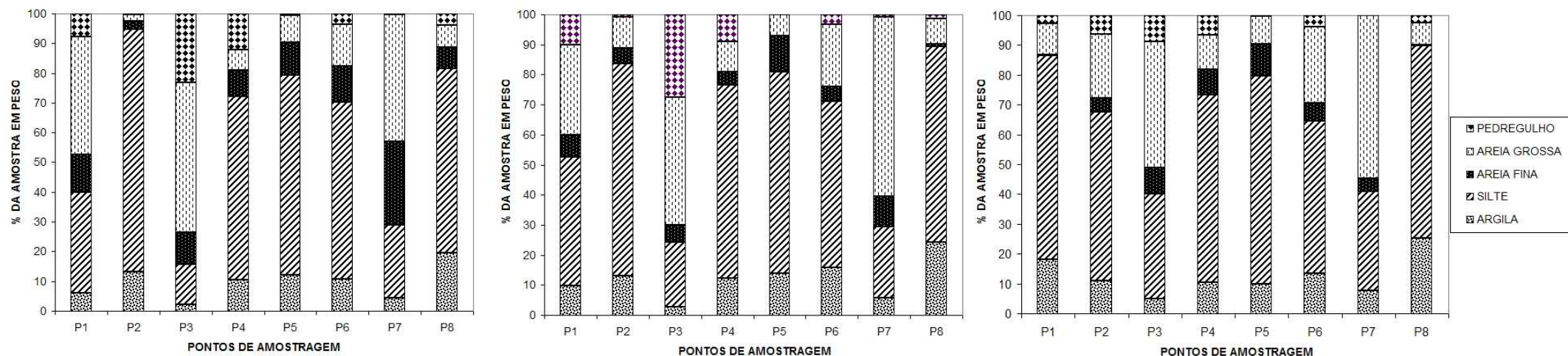
As texturas dos Pontos 4, 5 e 6 foram idênticas, de classe siltosa ligeiramente arenosa, com um predomínio da fração granulométrica argilo-siltosa. Tal predomínio é característico da formação geológica *Atuba* (LICHT, 2001), na qual esses três pontos se localizam (ver Figura 13 no parágrafo 3.2);

A textura do Ponto 7 foi da classe arenosa ligeiramente siltosa, textura típica dos terraços aluvionares sedimentares, onde predomina a fração arenosa derivada do intemperismo sobre as formações de arenitos em matriz siltosa;

A textura do Ponto 8 é da classe argilosa ligeiramente siltosa, sendo esse o ponto com a maior porcentagem de argila de todos os pontos amostrados. Conforme SAUNITI *et al.* (2004), no estudo do assoreamento do reservatório, “a presença de sedimentos finos siltico-argilosos (lama) encontrados nos resultados da análise granulométrica e na camada de superfície dos testemunhos verticais pode caracterizar deposição pós-enchimento, ocorrida pela redução de velocidade de transporte do material na área do lago”.

Os mesmos autores avaliariam a taxa de sedimentação na área do ponto 8 entre 1,4 e 3 cm/ano. Visto que, no presente trabalho, a coleta das amostras foi feita com uma profundidade média de 5 a 10 cm, foi muito provável que a maioria da amostra do ponto 8 seja composta por material argilo-siltoso drenado e arrastado à jusante, em particular dos sedimentos de superfície da formação *Guabirotuba*, com textura pegajosa e cor avermelhada (VIANNA, 2000).

Com efeito, anotou-se que os sedimentos do ponto 8 foram os únicos que apresentaram esta textura pegajosa e cor avermelhada bem marcada. Segundo VIANNA (2000, apud POLIDORO, 1997), os sedimentos desta formação são altamente erosivos, por terem presença predominante de argilomineral do grupo das esmectitas (montmorilonita), e apresentam grande retração ou expansão pela perda ou absorção de água. Portanto, estas argilas foram facilmente transportadas, mais pelo caráter físico-químico que pela força dinâmica da água.



TEXTURA DOS SEDIMENTOS - C1

TEXTURA DOS SEDIMENTOS - C2

TEXTURA DOS SEDIMENTOS - C3

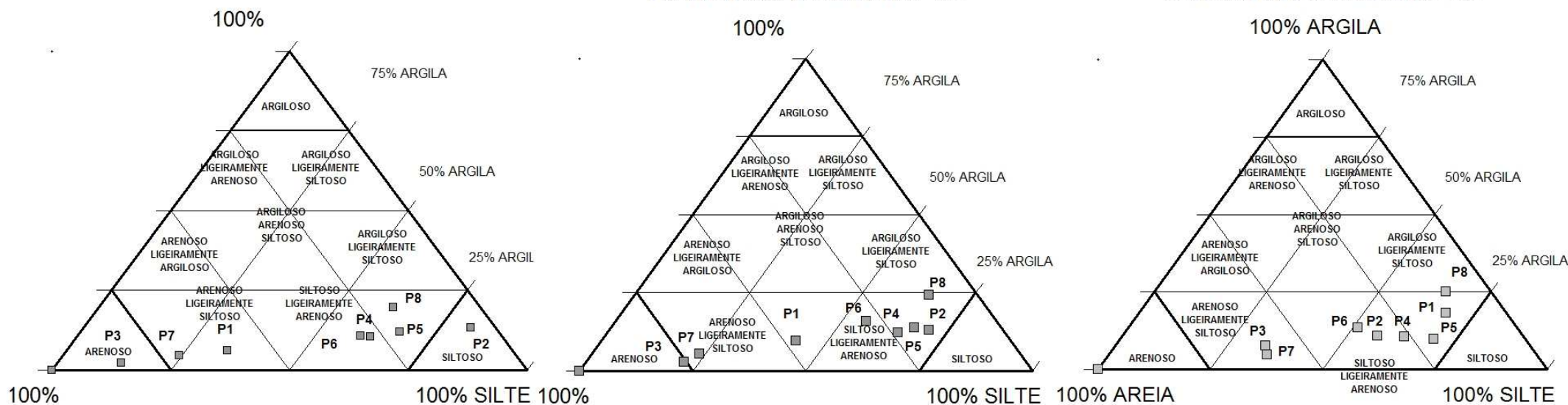


FIGURA 49 – COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA E CLASSIFICAÇÃO DA TEXTURA (DIAGRAMA TERNÁRIO DE SHEPARD – 1954) DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO NAS TRÊS COLETAS

FONTE: O autor / UFPR – LAMIR (2010)

4.2.2.2 Carbono orgânico total

Segundo os critérios da USEPA, porcentagens abaixo de 1% de Carbono orgânico total (COT) são consideradas baixas e acima de 3% são consideradas altas com riscos potenciais para a comunidade bêntica do corpo aquático (USEPA, 2002b apud PAUL *et al.*, 1999). Já na resolução CONAMA nº 344 de 25 de março de 2004, uma porcentagem superior a 10% de COT nos sedimentos de fundo representa um valor alerta, ou seja, um valor que, se ultrapassado, significa possibilidade de prejuízos ao ambiente na área de disposição dos sedimentos dragados.

Todos os pontos apresentaram porcentagens de COT entre 1,7 e 4,6% ao longo das três coletas (Figura 50), porcentagens consideradas intermediárias, conforme os critérios da USEPA, com exceção dos pontos 1 e 2, que apresentaram valores entre 3 e 5 %, e do ponto 8, que foi bem abaixo de 1%. No rio *Hudson*, em Nova York, foram medidas porcentagens de COT entre 1,06% e 2,73% (OUYANG *et al.*, 2006 apud FENG *et al.*, 1998). No rio *Pearl*, na China, foram medidas porcentagens de COT entre 0,61% e 1,54% (OUYANG *et al.*, 2006 apud JIA e PENG, 2003), enquanto OUYANG *et al.* (2006) mediram porcentagens de COT entre 2,3% e 22,6% nas bacias dos rios *Cedar* e *Ortega*, na Flórida, Estados Unidos. Estes últimos autores apontaram para as porcentagens mais altas de COT obtidas nas partes cobertas por floresta da bacia do rio *Ortega* do que nas partes urbanizadas da mesma bacia. Tal cobertura florestal na cabeceira do rio Passaúna poderia explicar as porcentagens de COT entre 3 e 5% medidas nas amostras coletadas nos pontos 1 e 2, apesar da ausência de despejos orgânicos antrópicos significativos nesses pontos e da pobreza em matéria orgânica da formação geológica *Capiru* que os hospeda. Nestes dois pontos, os maiores teores de COT foram obtidos na terceira coleta, após uma época de chuvas fortes, provavelmente em função da maior drenagem de detritos vegetais nos solos vizinhos.

Na literatura científica, a presença de poluentes orgânicos foi associada a abundância de argila nos sedimentos (IAEA, 2003). Isso poderia explicar porque os dois pontos com menores teores de argila, pontos 3 e 7, onde predomina a fração arenosa, foram, entre os três, os que apresentaram menores porcentagens de COT nas duas coletas. O ponto 3, por ser localizado a jusante

de uma área coberta de floresta e a proximidade de pontos de lançamento de esgoto bruto e rejeitos de suinocultura (DA SILVA, 2007), receberia mais matéria orgânica natural e antrópica do que o ponto 7, localizado à jusante de uma área mais urbanizada, o que explicaria a porcentagem maior de COT nesse ponto.

Porém, apesar de ter uma fração argilosa significativa (>10%), as amostras dos pontos 4, 5 e 6 não apresentaram porcentagens de COT nitidamente superiores às das amostras com menos argila, ou seja, com menos de 10% de argila, como foi observado nos pontos 1, 3 e 7. Segundo SCHORER (1997), que estudou a bacia do rio *Trier*, na Alemanha, existem dois tipos de matéria orgânica que podem ser encontrados nos sedimentos de fundo: as substâncias húmicas, nas frações mais finas do sedimento (argila); e os flocos de algas e pequenas partes de plantas degradadas, encontrados nas frações mais grossas do sedimento (silte e areia fina).

Nessa perspectiva, os pontos 4, 5 e 6 do presente trabalho apresentaram uma porcentagem acumulada de argila, silte e areia fina próximas (Figura 50), o que poderia explicar a porcentagem de COT quase idênticos, em torno de 2%. Tal porcentagem foi ligeiramente inferior às dos pontos 1 e 2, provavelmente porque os pontos 4, 5 e 6 estão localizados em áreas com menor densidade de floresta (COT de origem natural). Outra explicação reside no fato de que os três pontos pertencem à formação geológica do grupo *Atuba*, com solos pobres em matéria orgânica (LICHT, 2001). Entretanto, essa porcentagem ainda permanece significativa, superior a 1%, pois os três pontos considerados recebem provavelmente mais rejeitos antrópicos oriundos da agricultura e do esgoto bruto (COT de origem antrópica) do que os pontos 1 e 2, como já foi mencionado no parágrafo 3.3.

Apesar de ter a maior fração argilosa dos pontos estudados, superior a 20%, o ponto 8 apresentou a menor porcentagem de COT em todas as coletas, sempre abaixo de 1%. Esse ponto foi o único que se encontra no reservatório do Passaúna, ou seja, fora de um ambiente de rio.

No estudo da Lagoa Mirim (RS) que integra o complexo estuário da *Lagoa do Patos*, SANTOS *et al.* (2004) concluíram que os sedimentos da lagoa, com porcentagens de COT entre 0,20% e 2,37%, poderiam ser considerados pobres em matéria orgânica, em comparação com outras lagoas costeiras no mundo, onde ocorre o acúmulo de matéria orgânica e a produção primária. Os autores

formularam a hipótese de que a pobreza em matéria orgânica dos sedimentos da lagoa poderia ser explicada pelos processos de diluição das cargas orgânicas entrando na lagoa, assim como pelos processos físicos de resuspensão dos sedimentos de superfície sob a ação hidrodinâmica dos ventos numa lagoa rasa (profundidade média de 6 m). ANDREOLI *et al.* (2003b) justificaram os teores baixos de COT encontrados em alguns pontos do reservatório do *Iraí*, Região Metropolitana de Curitiba, pela facilidade de resuspensão das partículas orgânicas nas partes rasas do reservatório (40% com profundidade inferior a 4 m). Tais processos, diluição e resuspensão dos sedimentos, poderiam ocorrer também no reservatório do Passaúna, que apresenta uma profundidade média de 6,5 m e um volume de 48 milhões de metros cúbicos, explicando assim a “abnormalidade” da baixa porcentagem de COT nos sedimentos em um reservatório classificado como em via de eutrofização devido aos excessos de cargas orgânicas recebidas (XAVIER, 2005). Outra explicação reside nas características das formações de superfície do grupo geológico *Guabirotuba*, à qual pertencem provavelmente as frações finas do Ponto 8, que apresentam pouca quantidade de matéria orgânica (DIAS, 1997).

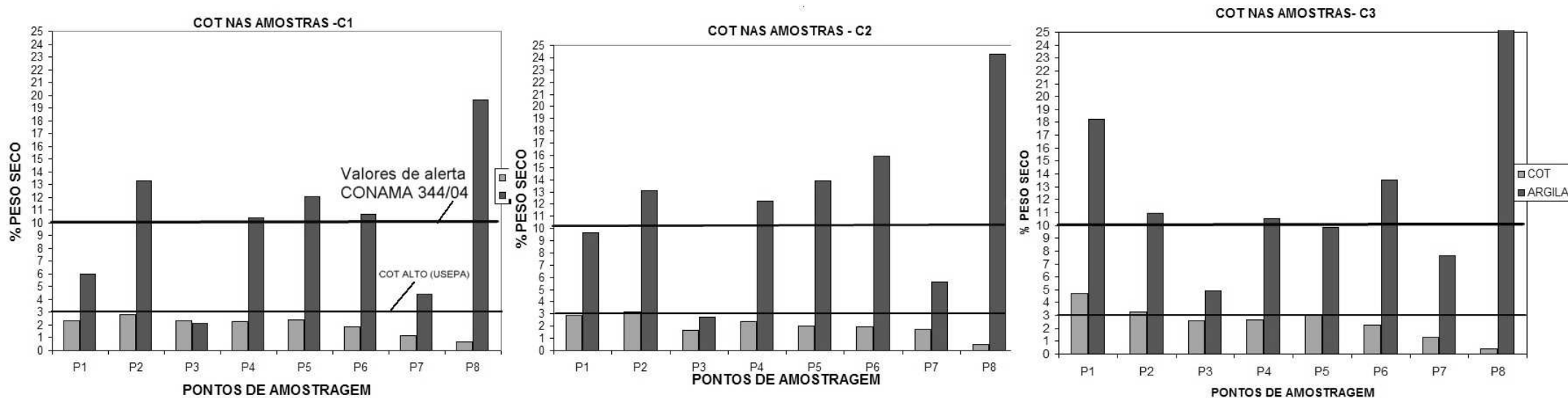


FIGURA 50 – PORCENTAGEM DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E ARGILA NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO NAS TRÊS COLETAS

FONTE: O autor/UFPR – LIF (2010)

4.2.2.3 Concentrações de metais totais nos sedimentos

Em função dos limites de detecção do equipamento calculados, todos os metais estudados foram detectados nas amostras de sedimento, com exceção do cádmio, que sempre apareceu em teores abaixo do limite de detecção calculado de 1mg/kg (Anexo 4 e Figura 51). Não foram detectados também o chumbo em 70% das amostras, o níquel em 45% e o cromo em 8%. Em média, o cobre foi o metal que apareceu com as maiores concentrações, seguido por zinco, cromo, chumbo e níquel. Todos os pontos, menos os pontos 3 e 8, apresentaram concentrações coerente com as do *background* registrado pela CPRM/SP em 2002 (Tabela 6).

Os resultados de controle (ver o final do Anexo 4) mostraram que houve ausência de contaminação analítica, ou contaminação muito baixa no caso do metais cromo e níquel, nos processos de digestão acida das amostras. As concentrações de metais obtidas nos sedimentos dos pontos 1 e 3 por um laboratório independente se mostraram também idênticas, ou nas mesmas faixas de valores, que as obtidas no presente trabalho para esses dois pontos, salvo para o cromo e zinco (que foram de duas até dez vezes maiores, provavelmente em função da diferença de método de digestão e do método de calibração do equipamento de absorção atômica de chama).

O ponto 3 foi o ponto que sempre teve as maiores concentrações de metais, excluindo o ponto 8, localizado dentro do reservatório. Em particular, esse ponto apresentou concentrações significativas de cobre (até 172mg/kg), zinco (até 89mg/kg) e chumbo (até 47mg/kg), quando os pontos a montante (P2) e a jusante (P4) sempre apresentaram concentrações nitidamente inferiores a ele e mais próximas às do ponto 1 (escolhido como referência do *background* geoquímico).

O ponto 8 foi o segundo ponto com concentrações significativas de metais, em particular de cromo (242-477mg/kg), níquel (19,2-93,4mg/kg), cobre (53-145mg/kg) e zinco (23,7-67,1mg/kg). Este ponto, por ser localizado na entrada do reservatório, recebe e acumula todas as cargas de metais recebidas pelo rio a montante, seja na forma dissolvida, seja na forma adsorvida nas partículas mais finas do tipo argila e silte. Tais partículas são facilmente arrastadas do fundo do rio pela corrente e levadas até o reservatório, onde se depositam. Não por

coincidência, este ponto apresenta a textura com maior fração de argila de todos os pontos (parágrafo 4.2.2.1). Segundo FÖRSTNER (1980), alguns metais como o zinco e o níquel podem substituir os cátions maiores das argilas (sódio, potássio, cálcio), levando a um enriquecimento maior da fração argilosa com esses metais em relação às outras frações do sedimento. Este ponto apresentou também sedimentos de cor avermelhada, característica da presença de óxidos de ferro, que apresentam também uma grande afinidade com os micropoluentes metálicos. Portanto, não há nada de estranho no fato de o ponto 8 ser o ponto com as maiores concentrações de metais de todos os pontos. Isso explica porque o ponto 8 é (1) o ponto onde se acumula as formas mais móveis (adsorvidas nas partículas suspensas da coluna d'água ou na forma iônica dissolvida) dos metais drenados ou despejados no rio, a montante; (2) o ponto que tem a maior fração de argila de todos, sendo esta fração com uma grande capacidade sortiva dos metais na sua superfície.

As concentrações de metais em cada ponto não apresentaram tendências temporais significativas entre si, entre a primeira e a terceira coleta, apesar das variações inevitáveis devido a granulometria, às condições de coleta e às de análise. Isso já foi constatado por vários autores na escala de um ano hidrológico (MOLISANI, 1999; TOMAZELLI, 2003). Embora não conheça a taxa de sedimentação do rio, estima-se que, dentro do prazo dos seis meses ocorridos entre a primeira e última coleta, é pouco provável que houvesse uma sedimentação superior aos 5-10 cm coletados no fundo do rio.

Em função do exposto, parece bastante normal a ausência de grandes variações temporais, como foi constatado também nas análises granulométricas (parágrafo 4.2.2.1). Contudo, chamou a atenção o fato do Cr e Ni serem detectados em todos os pontos na terceira coleta, enquanto houve várias não detecções dos dois metais entre os pontos 1 e 4 nas duas primeiras campanhas.

Por outro lado, as concentrações obtidas no ponto 8, dentro do reservatório, mostraram uma variação significável entre as duas primeiras coletas e a última para os metais mais abundantes Cr, Cu, Ni e Zn (de +60% a +197% em função do metal), enquanto o chumbo não foi mais detectado. Nos meses de dezembro 2009, janeiro e início de fevereiro 2010, ou seja antes da coleta 3, a pluviometria foi superior à normal, devido ao fenômeno climático *el niño*, e provocou grandes enchentes evidenciadas pelos danos constatados na zona de

estudo (destruição das lagoas do aterro sanitário, destruição de pontes de madeira, erosão das margens acelerada no ponto 7 etc...). Portanto, foi muito provável que houvesse uma acumulação maior do que normal dos poluentes metálicos dentro do reservatório neste período, por meio da drenagem de superfície das partículas metálicas presentes na superfície dos solos ou depositadas da atmosfera até os solos durante os períodos mais secos (inverno e primavera), levando a uma magnificação notável dos poluentes metálicos no ponto 8.

O mesmo fenômeno foi registrado por ANDREOLI *et al.* (2003b), porém em menor nível de concentração, nos sedimentos do reservatório do *Irai*, também localizado na região metropolitana de Curitiba. Em três dos quatros pontos de amostragem escolhidos por eles, foram obtidas concentrações de Cr em torno de 20 a 40 mg/kg na época mais seca do ano (meses de agosto e setembro), enquanto as concentrações eram bem maiores, em torno de

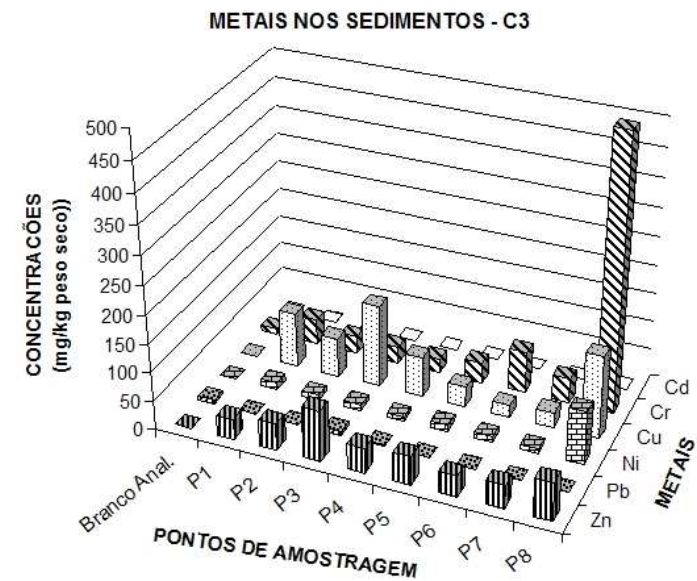
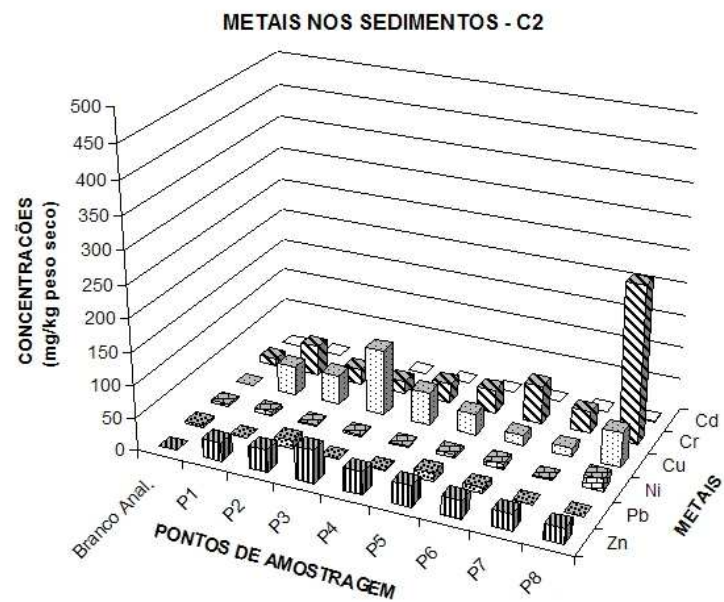
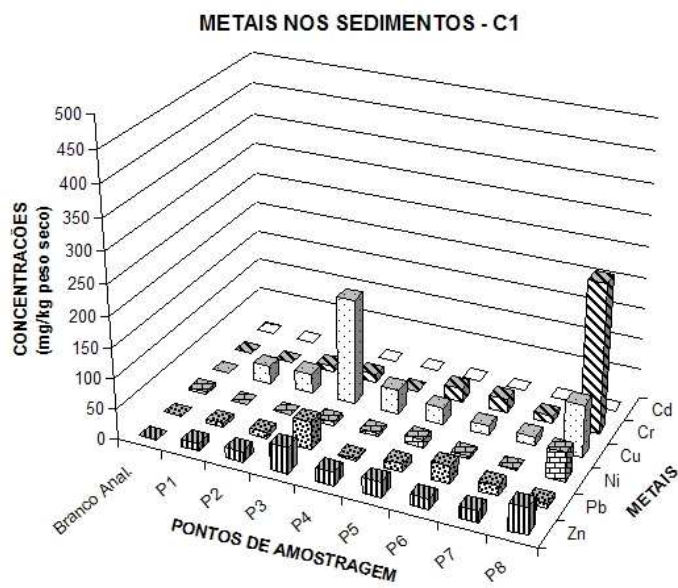


FIGURA 51 – CONCENTRAÇÕES DE METAIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DAS TRÊS COLETAS

FONTE: O autor/UTFPR – DAQBI (2010)

140-200 mg/kg, na época mais úmida (meses de novembro, dezembro e janeiro). O mesmo comportamento foi verificado para Ni (de 10-20 mg/kg na época seca para 50-95 mg/kg na época úmida). No reservatório do Irai, as concentrações de Cr menores do que as do reservatório do Passaúna podem ser explicadas não só pelas diferenças geológicas entre as duas bacias, mas também pela idade maior do reservatório do Passaúna (maior acumulação de metais traços nos sedimentos).

4.2.2.4 Composição mineralógica das amostras de sedimento

Durante a fase de análise granulométrica das amostras da segunda coleta, houve a oportunidade de realizar uma análise semi-quantitativa pela técnica de fluorescência de raio X (Anexo 5). Essa técnica permite avaliar a porcentagem dos maiores óxidos presentes na amostra, assim como a porcentagem de elementos voláteis (água absorvida, matéria orgânica, enxofre, CO₂...) medida pela perda ao fogo (P.F). Todas as amostras apresentaram maior porcentagem de sílica em comparação à dos outros óxidos (Figura 52), porém os pontos com a maior porcentagem de areia apresentaram logicamente a maior porcentagem de sílica (61 e 73% para os pontos 3 e 7) e as menores de óxidos de alumínio (11,5 e 8%).

Por outro lado, a amostra do ponto 8, com a maior porcentagem de argila, apresentou as maiores porcentagens de óxidos de alumínio (23,67%) e óxidos de ferro (27,4%), assim como a menor porcentagem de sílica (33%). Esta observação confirma que a cor avermelhada das amostras do ponto 8 foi proveniente dos óxidos de ferro contidos na matriz argilomineral delas.

Também chamou a atenção a baixa porcentagem combinada de carbonato e óxidos de manganês (de 1,5 a 6,6%), pois, apesar dos três primeiros pontos se localizarem na zona geológica dos calcários magnesianos do grupo *Açungui*, nenhuma amostra do presente trabalho pode ser classificada como carbonatada (o ponto 3 foi o único com porcentagem de carbonatos > 6%).

Isso poderia contribuir para explicar as baixas concentrações de cádmio encontradas nos sedimentos da zona de estudo, uma vez que vários autores apontaram para a importância dos fenômenos de precipitação dos íons de cádmio com as partículas carbonatadas da coluna d'água (N'GUESSAN, 2008). Esta última observação comprova possivelmente a existência de um ligeiro

fenômeno de precipitação dos poluentes metálicos oriundos do lixiviado do aterro pelas partículas carbonatadas até os sedimentos do ponto 3, pois esse último apresentou a maior porcentagem de carbonatos magnesianos (6,53% de Ca e Mg) de todos os pontos amostrados.

Os pontos 3 e 5 apresentaram os maiores teores de potássio (18000-19000 mg/kg) e fósforo (500-900 mg/kg), sendo os dois elementos indicadores de uma possível contaminação por esgoto ou drenagem de áreas agrícolas (uso de fertilizantes tipo NPK). O titânio foi mais abundante nos pontos 1 e 7 (> 12000ppm), sendo esse último ponto localizado na zona geológica do grupo *Atuba*, com presença de Ilmenita (FeTiO_3).

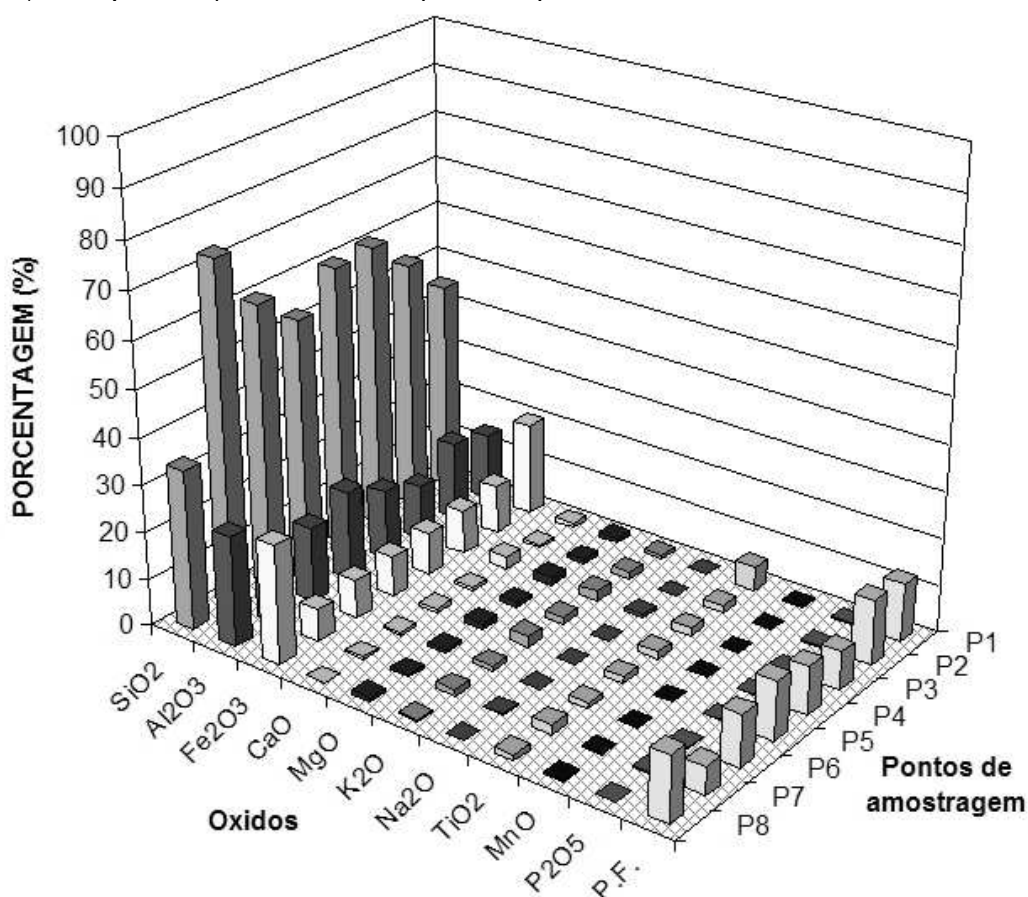


FIGURA 52 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO – SEGUNDA COLETA

FONTE: O autor/UFPR – LAMIR (2009)

4.2.2.5 Indicadores de contaminação metálica dos sedimentos

Neste trabalho, o Ponto 1 foi escolhido como representante das concentrações naturais em metais dos sedimentos da zona de estudo, por ser localizado perto das nascentes do rio em área ainda preservada da influência antrópica. As concentrações obtidas para cada metal analisado neste ponto

foram utilizadas como valor de *background* geoquímico nos cálculos dos indicadores em cada coleta. O ferro foi escolhido como elemento normalizador para os cálculos do fator de enriquecimento (FE) em função das seguintes considerações:

- por ser um elemento de grande abundância natural, sendo o quarto maior elemento na crosta terrestre, e também nas águas e nos sedimentos da região (ANDREOLI, 2003a), portanto pouco sensível aos aportes antrópicos;
- por apresentar uma boa correlação com as concentrações dos outros metais (NEWMAN e WATLING, 2007);
- porque foram feitas as medições das concentrações de ferro em todas as amostras de sedimentos coletadas no presente trabalho;

Entretanto, segundo NEWMAN e WATLING (2007), o alumínio é considerado por vários autores como o melhor elemento normalizador, pois:

- é muito abundante, sendo o terceiro maior elemento na crosta terrestre;
- predomina nas argilas, a fração que tem a maior afinidade com os metais;
- sua concentração é fortemente correlada negativamente com as frações grossas e positivamente com as concentrações de outros metais;
- é pouco sensível às fortes modificações das condições redox do meio aquático. Com efeito, não apresenta o inconveniente de ser muito móvel nos sedimentos anóxicos, ao contrário do ferro. Essa característica do ferro pode levar a um super-enriquecimento do ferro na superfície dos sedimentos, devido aos fenômenos de deposição de óxidos de ferro ou de co-precipitação com os sulfetos nos sedimentos mais profundos. Quando for escolhido como normalizador nessas condições, o ferro pode levar a uma sub-estimação do enriquecimento de outros metais, sendo neste caso preferível escolher o alumínio.

Contudo, no presente trabalho, este elemento não foi utilizado como normalizador, porque só foi possível medir as concentrações semi-quantitativas de alumínio nas amostras da segunda coleta, pelo método de fluorescência de raio X (Anexo 5). Além disso, não houve predominância de condições anóxicas

na superfície dos sedimentos durante as coletas, em função dos baixos teores de COT encontrados nos sedimentos e dos teores de oxigênio dissolvido da coluna d'água, que levaram a um baixo consumo do oxigênio pela matéria orgânica dos mesmos. Para eliminar as últimas dúvidas sobre a escolha do ferro como normalizador, no presente trabalho foi feita uma comparação entre os resultados obtidos com o ferro como normalizador e com o alumínio como normalizador. Esta comparação comprovou que não houve diferenciais importantes nos resultados de FE obtidos para as 24 amostras coletadas, pois as amostras que tinham um $FE > 5$ foram exatamente as mesmas com ferro e alumínio como elementos normalizadores (Anexo 6).

As tabelas de resultados para cada coleta e cada indicador de poluição aparecem no Anexo 6, enquanto as principais conclusões são resumidas na Tabela 33 e na Figura 53. Em caso de não detecção do metal, foi utilizada a metade do limite de detecção calculado para este metal, conforme recomendado por SOARES *et al.* (1999). Na base dos resultados obtidos, foi possível obter uma visão mais clara da contaminação antrópica real dos sedimentos, visto que o uso de indexos permitiu eliminar a influência da composição granulométrica e mineralógica das amostras. As principais conclusões formuladas são:

- um enriquecimento metálico significativo dos sedimentos localizados na proximidade do antigo aterro sanitário (ponto 2, ponto 3) para os metais Cu, Pb e Zn, sendo o ponto 3, imediatamente a jusante, muito mais enriquecido do que os dois outros pontos vizinhos ($6 > FC > 2$ para Cu, Pb e Zn). O impacto verificado no ponto 2, localizado ligeiramente a montante do aterro e do ponto 3 (200m), embora seja muito leve, é provavelmente devido ao fenômeno de percolação e drenagem de superfície do lixiviado até o rio descrito pelo consórcio MULTISERVICE/SANIPLAN (1996). Para os outros metais, não houve enriquecimento significativo a jusante do ponto 3, pois o ponto 4 encontra-se com enriquecimento natural para todos os metais, comprovando o caráter de fonte poluidora fixa do aterro desativado.
- a existência de uma outra fonte poluidora a partir do ponto 5 e decrescendo até o ponto 7, para os metais Cr, Ni e Pb ($4 > FC > 1,5$). O decréscimo foi mais brutal para o Zn, pois esse último se encontra em

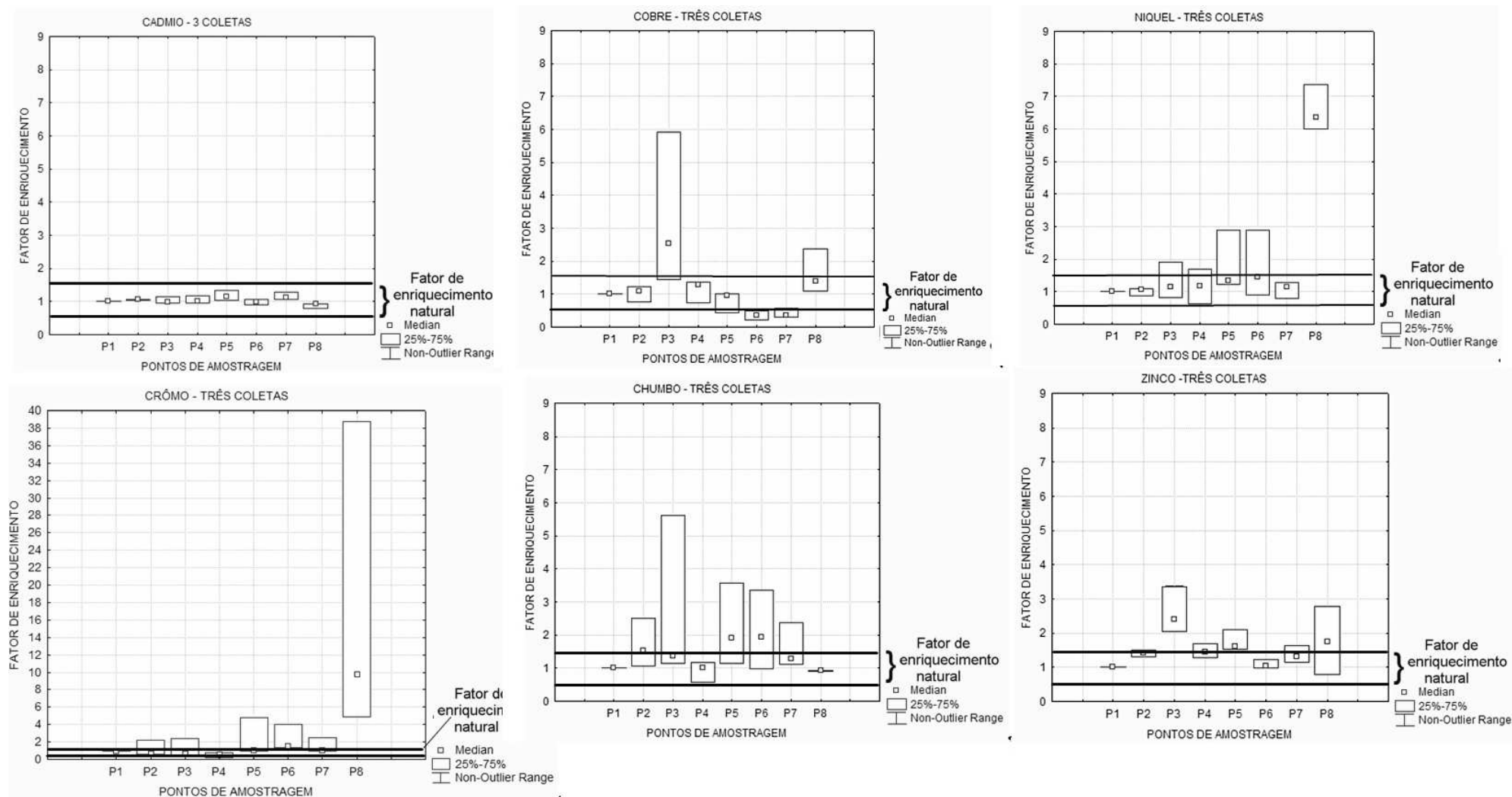


FIGURA 53 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO POR METAL EM CADA PONTO DE AMOSTRAGEM

FONTE: O autor (2010)

valores de enriquecimento considerados como naturais nos sedimentos a partir do ponto 6 até o ponto 7, sendo esse elemento muito mais móvel na coluna d'água que os dois outros metais (portanto contaminando menos os sedimentos a jusante do ponto 5);

- um forte acúmulo, nos sedimentos do ponto 8, dos poluentes metálicos Cr e Ni ($FC > 6$, $IG > 2$ para Cr) e ligeira acumulação do Zn e Cu ($FC > 1,5$).
- Apesar da provável existência de fontes poluidoras, nenhum dos oito pontos amostrados pode ainda ser considerado como ecotoxicologicamente perigoso, segundo os valores de IPS obtidos, sempre inferiores a 2.

TABELA 33 – PRINCIPAIS RESULTADOS DOS INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO

INDICADOR	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3
FC > 3 Impactado	P3 (Cu, Pb, Zn)		
	P5 (Cr)	P8 (Cr, Ni)	P8 (Cr, Ni)
	P6 (Cr, Pb)		
	P8 (Cr, Ni, Zn)		
FE > 5 enriquecido	P3 (Cu, Pb)	P8 (Cr, Ni)	P8 (Cr, Ni)
	P8 (Cr, Ni)		
IG > 2 polio	P8 (Cr)	/	P8 (Cr)
IPS perigoso	/	/	/

FONTE: O autor (2010)

4.2.2.6 Análises estatísticas

Análise da correlação de Pearson

Foram feitas quatro correlações: uma para cada coleta (N=8) e uma com todas as coletas (N=24). Os parâmetros escolhidos foram os seis metais estudados, menos o Cd em função da ausência de detecção. Também foram escolhidos os seguintes parâmetros:

- o o ferro e manganês, por serem elementos farejadores dos óxidos de ferro e manganês, sendo esta fração mineral predominante nos processos de adsorção/co-precipitação dos elementos traços metálicos (N'GUESSAN, 2008 apud CALMANO *et al.*, 1994);

o alumínio, por ser um elemento farejador dos argilominerais, também de grande importância nos processos de adsorção de superfície dos elementos traços metálicos (grande capacidade de troca iônica com os cátions metálicos). Contudo, visto que este elemento foi medido só na segunda coleta, as correlações obtidas são válidas apenas para esta coleta;

- o o carbono orgânico total, por ser um elemento farejador das partículas orgânicas, fase de maior importância na adsorção de superfície dos elementos traços metálicos.

Os resultados completos são apresentados no Anexo 7, sendo que as principais correlações significativas obtidas (coeficiente de Pearson > 0.6 com $p < 0.05$) são apresentadas na Figura 54, junto com a hipótese formulada no presente trabalho para explicar a correlação. A base das hipóteses residui:

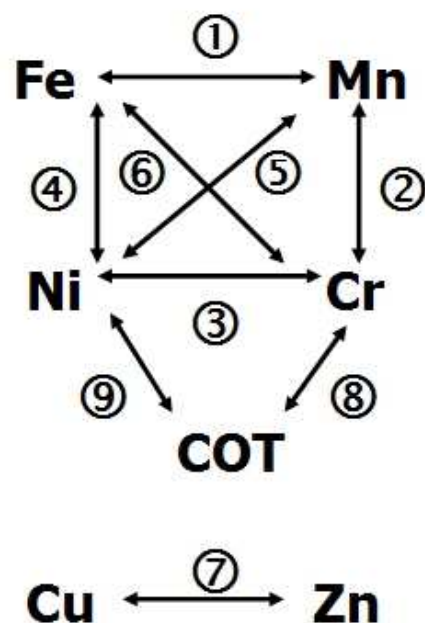
- o no fato de que dos elementos metálicos se correlacionam quando têm a mesma fonte de origem pedogênica ou antrópica, ou o mesmo comportamento no meio aquático;
- o nos principais mecanismos de adsorção/precipitação dos metais traços no meio aquático (N'GUESSAN, 2008 apud CALMANO *et al.*, 1994).

Conforme as correlações significativas obtidas na Figura 54, é possível afirmar que:

poderia existir pelo menos duas fontes poluidoras por metais traços na zona de estudo. A primeira fonte seria uma fonte antrópica responsável pela presença de zinco e cobre nos sedimentos amostrados, evidenciada pela correlação forte entre Cu e Zn, e já mencionada nos trabalhos de XAVIER (2005) e MEGER (2007). Além da fonte poluidora fixa representada pelo aterro sanitário (restrita a vizinhança do ponto 3), é provável que haja também lançamentos de esgoto bruto ao longo do rio - como demonstrado pelos teores de coliformes obtidos por DA SILVA (2007) - e/ou a

lixiviação/drenagem de terras agrícolas ácidas da região. Com efeito, este ultimo processo mobiliza os átomos de elementos traços como Cu, Zn, Pb e Ni presentes nos corretivos e fertilizantes, de acordo com LICHT (2001). A segunda fonte seria responsável pela presença Cr e Ni, sendo possivelmente de origem pedogênica como evidenciado pelas fortes correlações positivas entre Cr, Ni, Fe e Mn. Tais correlações já foram observadas na Europa em zonas de rochas ígneas (do tipo básicas, ultrabásicas ou basálticas), onde houve acumulação geogênica de Cr e Ni nos óxidos/hidróxidos de Fe e nos argilominerais ($R=0,83$ em solos e $R=0,8$ em sedimentos de fundo, EUROGEOSURVEYS, 2005). A correlação entre Cr e Ni foi observada também na RMC, pois ANDREOLI *et al.* (2003b) obtiveram uma correlação notável entre Cr e Ni nos sedimentos do reservatório do *Iraí* ($R=0.75$);

- o devem predominar pelo menos dois mecanismos de captura dos metais da água para os sedimentos na zona de estudo (isso, considerando a indisponibilidade de concentrações de sulfetos nas amostras). O primeiro foi o processo de adsorção/co-precipitação nos óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, que parece predominante para alguns metais (correlações Cr com Mn/Fe, Ni com Mn/Fe, Fe com Mn). O segundo foi a absorção nos argilominerais, evidenciada pela correlações Ni com Al ($R=0,7$, $p<0,05$), Cr com Al ($R=0,71$, $p<0,05$) e Al com Finos ($R=0,84$, $p<0,01$) para os sedimentos da segunda coleta. Por outro lado, o mecanismo de adsorção dos metais traços nas partículas orgânicas presentes na coluna d'água apareceu insignificativo para as duas primeiras coletas, como foi evidenciado pela correlação negativa entre Cr com COT e Ni com COT, assim como pelas baixas porcentagens de COT nos sedimentos (ver parágrafo 4.2.2.2). A correlação positiva entre Cr/Ni e COT na ultima coleta poderia ser explicada pela maior presença de detritos vegetais no fundo do rio, detritos oriundos da drenagem dos solos nas épocas anteriores de chuvas fortes (verão subtropical).



Correlações	Coleta 1 (N=8)	Coleta 2 (N=8)	Coleta 3 (N=8)	três Coletas (N=24)
①	0.92	0.63	/	0.65
② ⑥	0,9/0,8	/ 0,66	0,86 /.	0,71 / .
③	0,97	0,97	0,99	0.92
④ ⑤	0,8/0,9	0,65/0,67	./0,82	0,6/0,67
⑦	0.84	0.8	0.76	0.73
⑧	-0.74	-0.77	+0.99	-0.6
⑨	/	-0.76	+0.99	-0.55

HIPÓTESES EXPLICATIVAS

- ① ③ ⑦ MESMA ORIGEM PARA OS DOIS METAIS CONSIDERADOS (FONTE COMUM) OU MESMO COMPORTAMENTO NO MEIO AQUÁTICO
- ② ⑥ ④ ⑤ ADSORÇÃO / COPRECIPITAÇÃO DO METAL CONSIDERADO NOS OXÍ-HIDRÓXIDOS DE Fe e Mn
- ⑧ ⑨ (-) FRACA ADSORÇÃO DO METAL PELA MATERIA ORGÂNICA

FIGURA 54 – PRINCIPAIS CORRELAÇÕES ($R > 0,6$ e $p < 0,05$) ENTRE OS METAIS NOS SEDIMENTOS EM CADA COLETA E NO TOTAL

FONTE: O autor (2010)

Análise em componentes principais (PCA)

Este tipo de análise foi considerado eficiente para encontrar os principais fatores que controlam os parâmetros geoquímicos da matriz de sedimento analisada. As análises foram feitas com os mesmos parâmetros da correlação. Contudo, foram eliminados os metais Cd e Pb em função da fraca detecção, e o Al que não foi medido em duas das três coletas.

Os dois primeiros componentes, com autovalores >2 , explicam 69,2% da variabilidade total dos dados. Os resultados de projeção dos parâmetros e dos pontos de amostragem no plano dos dois primeiros componentes aparecem na Figura 55. Como pode ser verificado nesta figura, apareceu uma associação entre:

- Cu e Zn (n° 1), representando uma possível fonte de contaminação antrópica fixa do tipo esgoto bruto e/ou difusa por drenagem de áreas agrícolas;
- Cr /Ni e Fe/Mn (n° 2), representando uma possível fonte de contaminação pedogênica evidenciada pela associação dos metais traços Ni e Cr com os óxidos/hidróxidos de ferro e manganês;

O COT ficou isolado, provavelmente em função das baixas concentrações do elemento nas amostras de sedimento coletadas, podendo indicar também um papel marginal da matéria orgânica na adsorção dos metais traços chegando ao rio.

Por outro lado, a Figura 55, à direita, mostrou uma clara associação entre os pontos de amostragem que tinham uma textura granulométrica próxima, ou seja, siltosa ligeiramente arenosa : os pontos 1, 2, 4, 5 e 6. Destacou-se também o grupo consistindo dos pontos 3 e 7, o dois pontos com textura arenosa predominante (sendo o ponto 7 com maior porcentagem de areia de todos). Finalmente, o ponto 8, com a maior fração argilosa de todos os pontos (textura argilo-siltosa), ficou isolado dos outros grupos, a esquerda. Chamou também a atenção o isolamento dos pontos 3 e 8, mais enriquecidos por metais Zn e Cu do que os outros seis pontos agrupados no centro da figura, sobretudo enriquecidos por Cr e/ou Ni (quando houver enriquecimento).

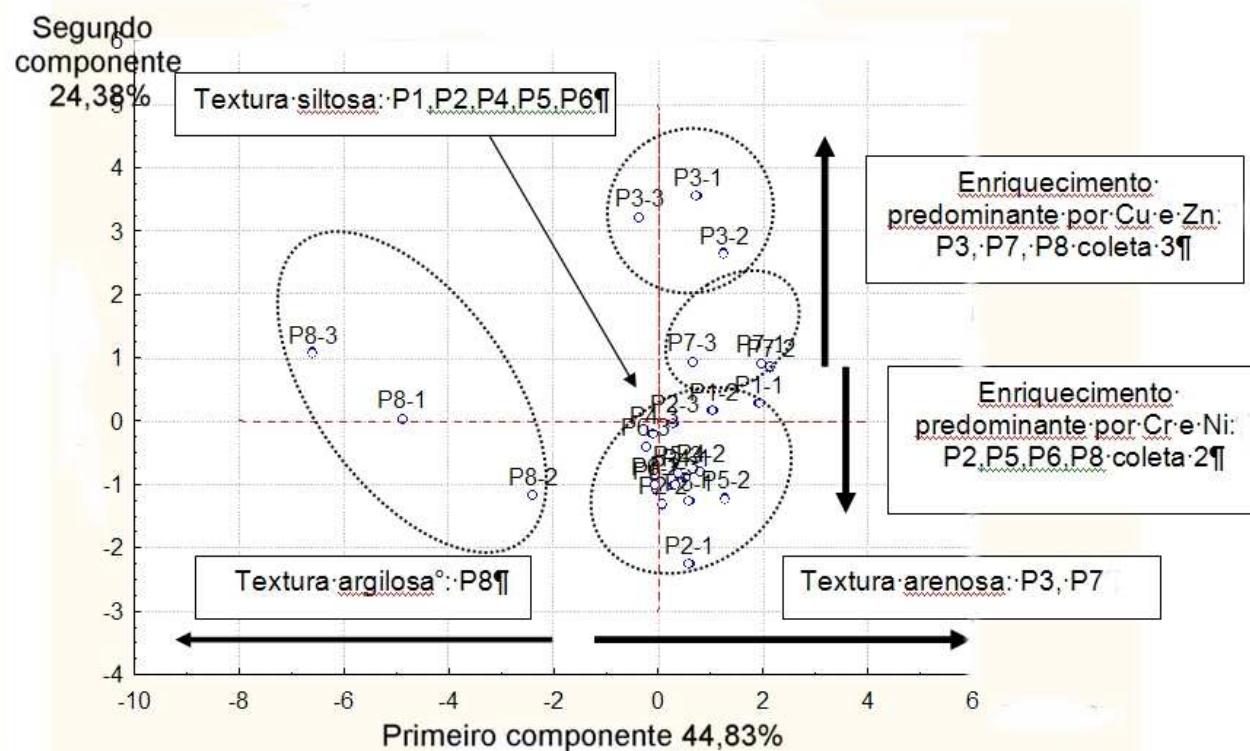
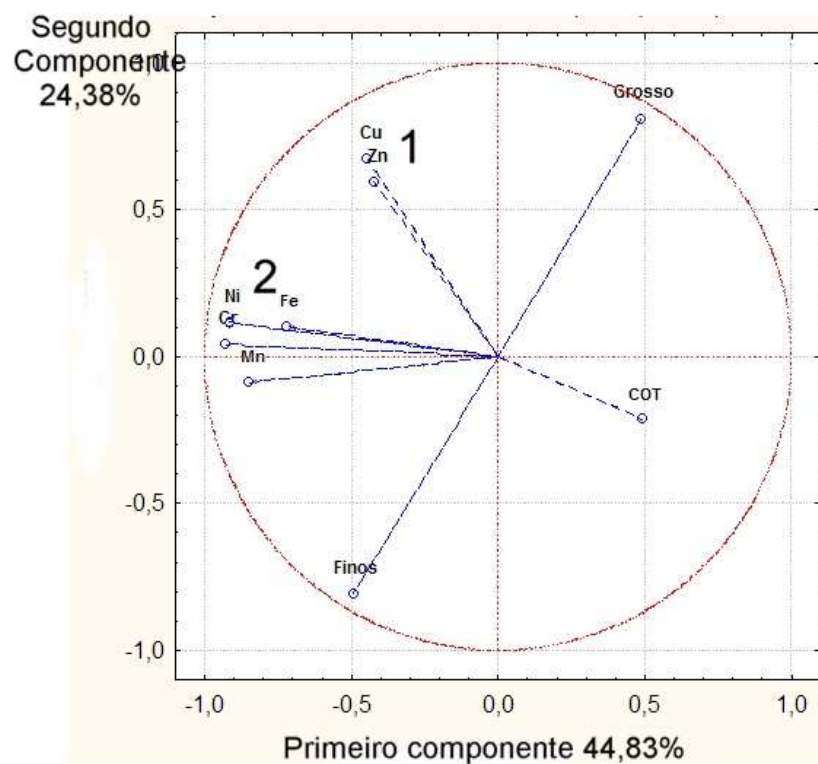


FIGURA 55– RESULTADOS DA ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS

FONTE: O autor (2010)

A matriz de componente versus elementos (Tabela 34) destacou os três primeiros componentes, com autovalores > 1 (critério de *Kaiser*), explicando 84,4% da variância total. O primeiro componente mostrou uma boa correlação ($>0,7$) com os metais Cr, Ni, Fe e Mn, prova da importância dos óxidos/hidróxidos de ferro e manganês na distribuição dos metais Cr e Ni na zona de estudo. Já o segundo componente se correlou bem com os metais traços Zn e Cu ($\geq 0,6$).

Finalmente, o terceiro componente se correlou com o COT ($>0,79$) e ligeiramente com o Zn e Cu ($>0,49$), o que poderia confirmar a importância da matéria orgânica nos processos de adsorção desses dois metais, e/ou a mesma fonte (rejeitos antrópicos por exemplo).

TABELA 34 – ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS – VARIAÇÃO DE CADA COMPONENTE E MATRIZ DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE COMPONENTES E ELEMENTOS

AUTOVALORES INICIAIS				MATRIZ DE COMPONENTES			
	<i>Autovalores</i>	<i>%Total</i>	<i>% Acu.</i>	<i>Elementos</i>	<i>Cp 1</i>	<i>Cp 2</i>	<i>Cp 3</i>
Cp 1	4.03	44.83	44.83	Finos	0.49	-0.81	-0.28
Cp 2	2.19	24.38	69.2	Grossos	0.49	0.81	0.28
Cp 3	1.36	15.2	84.4	Cr	-0.92	0.04	0.17
Cp 4	0.64	7.2	91.6	Cu	-0.44	0.67	-0.49
Cp 5	0.38	4.31	95.91	Fe	-0.72	0.1	-0.09
Cp 6	0.16	1.77	97.69	Mn	-0.85	-0.08	0.17
Cp 7	0.15	1.66	99.35	Ni	-0.91	0.11	0.09
Cp 8	0.06	0.65	99.99	Zn	-0.42	0.59	-0.5
Cp 9	0.00002	0.0003	100	COT	0.49	-0.21	-0.79

FONTE: O autor (2010)

4.2.2.7 Comparação dos resultados com os de outros trabalhos

Tendo dois trabalhos recentes disponíveis sobre a composição das águas (MEGER, 2007) e dos sedimentos (BOCALON, 2007) da zona de estudo, e tendo escolhido pontos de amostragem similares aos destes trabalhos, procurará-se aproveitar o trabalho feito para verificar se as mesmas tendências de concentrações/contaminações nesses dois compartimentos ambientais (água e

sedimento) forem também encontradas, assim como confrontar algumas hipóteses formuladas no presente trabalho e eventualmente detectar alguns erros no mesmo. Nunca haverá a intenção de avaliar a qualidade dos resultados obtidos pelos dois autores na base dos próprios resultados do presente trabalho, porque, entre outros motivos, é evidente que as diferentes épocas e condições de coletas/análises impossibilitarão qualquer tentativa de avaliação.

4.2.2.7.1 Comparação com o trabalho de referência para sedimentos

Comparando as análises mineralógicas do presente trabalho com as de BOCALON (2007), nos cinco pontos comuns, pela mesma técnica de fluorescência de raios-X (Figura 56). Tendo em conta as características da técnica semiquantitativa empregada (com erros em concentração de 20 até 40%), é possível afirmar que os resultados do presente trabalho são similares aos de BOCALON.

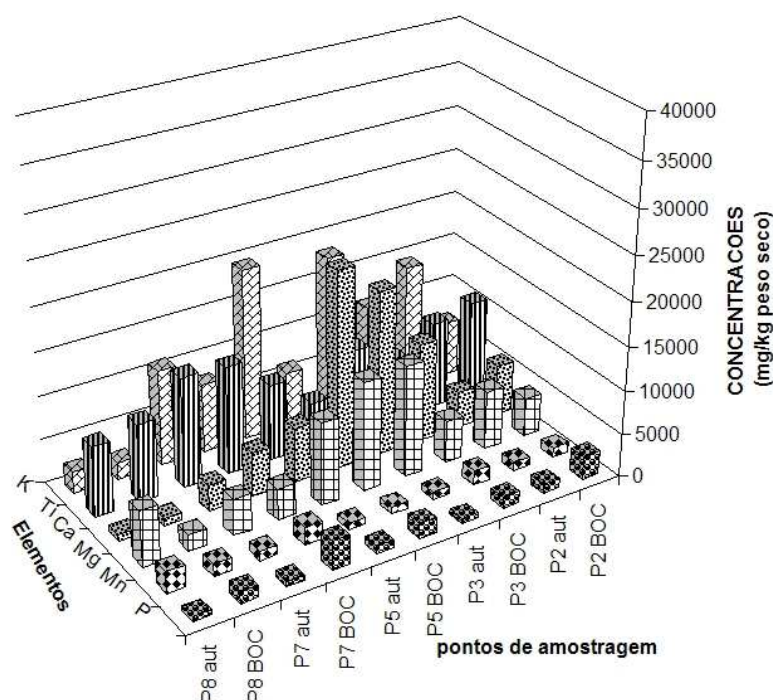


FIGURA 56 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA ANÁLISE MINERALÓGICA DO PRESENTE TRABALHO (2010) E DE BOCALON (2007)

Além disso, BOCALON realizou as análises mineralógicas com mais elementos do que os do presente trabalho e aplicou um fator de enriquecimento (FE), tendo o alumínio como elemento de referência. As principais conclusões de BOCALON são apresentadas na Tabela 35, a seguir. As suas conclusões reforçam a hipótese da existência de uma fonte poluidora no ponto 5, que seria

uma fonte difusa originada da drenagem de áreas agrícolas, evidenciada pelo enriquecimento de K, Mg e da importância do intemperismo de superfície entre o ponto 5 e o ponto 7. Chamou também a atenção o enriquecimento alto por cromo detectado no ponto 8 (FE>3000), evidenciado também no presente trabalho (a baixa sensibilidade da técnica de fluorescência de raio X para elementos traços leva a fornecer concentrações aproximadas e, portanto, a calcular fatores de enriquecimento que podem parecer exagerados).

TABELA 35 – ENRIQUECIMENTOS OBTIDOS POR BOCALON EM 2006 E HIPÓTESES EXPLICATIVAS

PONTO	Elementos enriquecidos (FE>50)	Hipótese explicativa formulada no trabalho de referência
P3	K, Mg	Drenagem de áreas agrícolas: fertilizantes (K) calagem dos solos (Mg)
	Ba	Dejetos agrícolas ou domésticos ou lixiviado do aterro desativado
	Sr, Rb	Intemperismo natural das rochas
P5	K, Mg	Drenagem de áreas agrícolas: fertilizantes (K) calagem dos solos (Mg)
	Zr	Intemperismo natural das rochas magmáticas
P7	Zr	Intemperismo natural das rochas magmáticas
P8	Cr	Não há no trabalho de referência
	Co	

FONTE: BOCALON (2007)

Finalmente, as concentrações de Cu, Cr, Ni e Pb foram comparadas com aquelas obtidas por BOCALON, em setembro de 2006, pela técnica de absorção atômica de chama (Figura 57). Os resultados foram geralmente diferentes, porque:

- Os quatros metais estudados apareceram em concentrações ligeiramente menores no presente trabalho, salvo no ponto 3 (a jusante do aterro sanitário) e no ponto 8 (na entrada do reservatório) para o cobre;
- As concentrações de metais apresentaram mais variações de um ponto para outro no presente trabalho;

- O chumbo nunca foi medido em concentrações tão elevadas como as do trabalho de referência, cerca de 30 vezes maiores (8 a 16,5 mg/kg no presente trabalho *versus* 278 a 346mg/kg no trabalho de referência).

Contudo, no ponto 8, localizado no interior do reservatório, esse autor havia também detectado concentrações altas de cromo e níquel (204 a 275mg/kg de cromo e 81 a 82mg/kg de níquel) em relação às dos outros pontos de amostragem (40 a 75mg/kg de cromo e 23 a 34mg/kg de níquel).

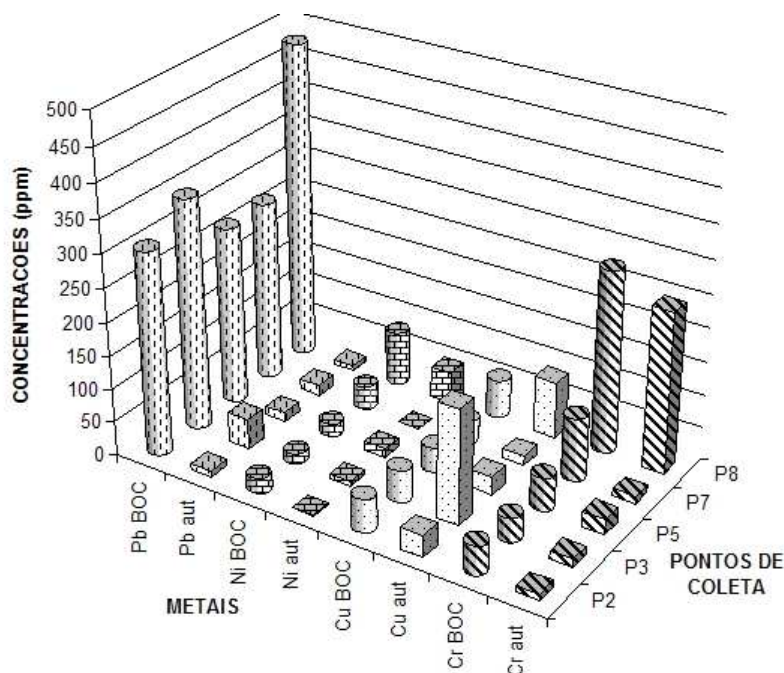


FIGURA 57 – COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS OBTIDAS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO EM DOIS TRABALHOS E ÉPOCAS DIFERENTES (SET/2006 E SET/2009)

FONTE: O autor (2010); BOCALON (2007)

4.2.2.7.2 Comparação com o trabalho de referência para água

Esta comparação é de maior interesse para complementar os resultados de metais totais na água obtidos no presente trabalho. Além disso, este trabalho de referência, feito por MEGER (2007), está focalizado no material particulado suspenso e macroconstituintes presentes na coluna d'água da zona de estudo, sendo o material particulado suspenso de primeira importância nas reações de adsorção dos elementos metálicos traços dissolvidos. Em janeiro de 2006, ela coletou e analisou o material particulado pela técnica de fluorescência de raio X, os macroconstituintes pela técnica de cromatografia iônica, e os tipos de partículas pela microsonda de raio X (M.E.V EDX). A coleta foi realizada em

quatro pontos localizados na zona de estudo do presente trabalho (mais 12 pontos do reservatório), portanto os resultados mais relevantes obtidos por ela são apresentados nas tabelas 36, 37 e 38, a seguir, para estes mesmos quatros primeiros pontos.

TABELA 36 – MACROCONSTITUINTES ENCONTRADOS POR MEGER (2006) NA ÁGUA E HIPÓTESES EXPLICATIVAS

PONTO	Macro-constituintes	Hipótese explicativa formulada no trabalho de referência
P2	-Ca ²⁺ e Mg ²⁺ elevados	-Dissociação da calcita e magnesita, fonte: Corpo calcário-magnesiano do grupo <i>Açungui</i> ou Atividade de mineração de calcários
	-K ⁺ baixo	-Não há contaminação por fontes antrópicas e agrícolas
P3	- Ca ²⁺ e Mg ²⁺ elevados)	-Idem P2
	- NH ₄ ⁺ / Nitrito elevados	-Poluição orgânica (esgoto / criação de animais/ agricultura)
	- Nitrato elevado	-Poluição antrópica (agricultura / criação de animais)
P7	- Ca ²⁺ e Mg ²⁺ + elevados)	- Idem P2
	Na ⁺ notável	-Poluição difusa com agricultura e/ou efluentes domésticos
	- K ⁺ notável	- Fontes antrópicas e agrícolas
	- Cl ⁻ notável	- Abundância natural (rochas ígneas)
	- Nitrato notável	-Poluição antrópica (agricultura / criação de animais)
P8	- K ⁺ baixo	-Não há contaminação por fontes antrópicas e agrícolas
	- Cl ⁻ notável	- Abundância natural (rochas ígneas)

FONTE : MEGER (2007)

As conclusões de MEGER (2007) sobre os macroconstituintes reforçam também a hipótese de uma fonte poluidora difusa por esgoto (Na⁺ e nitrato) e/ou por um processo de drenagem de superfície (presença de Cl⁻ natural) de áreas agrícolas (K⁺, Na⁺, nitrato) a partir do ponto 5 (sendo aqui o ponto 7 a jusante do ponto 5). Elas apontam também para uma contaminação orgânica (esgoto / rejeitos animais) no ponto 3 (NH₄⁺, Nitrito, Nitrato).

Nas análises semiquantitativas da fase em suspensão (Tabela 37), MEGER (2007) constatou a predominância de 10 elementos: Si, Al, Fe, Mn, K, Ca, Ti, S e P; sendo o ferro, o silício e o alumínio os elementos mais abundantes. Depois, ela analisou os resultados por meio do fator de enriquecimento (FE) em relação ao alumínio (escolhido como elemento normalizador). Na entrada do

reservatório (ponto 8), os resultados obtidos por MEGER (2007) confirmaram esta zona como local de acumulação de macropoluentes orgânicos (P,K); de material argilomineral suspenso (elementos Al, K com grande afinidade para os argilo-minerais), de macroelementos metálicos oriundos de uma fonte mineral tal como o intemperismo das da região (Al, Fe, Mn, Ti, Ca) e, enfim, de microelementos metálicos oriundos também desta mesma fonte (Co, Cr, V). Além disso, foram verificados os maiores teores de zinco, chumbo e cobre no ponto 7, em relação aos outros pontos (6 e 3µg/L, FE>12), assim como a poluição antrópica em chumbo e zinco (< 5µg/L, FE>5) no ponto 3.

TABELA 37 – ELEMENTOS DA FASE EM SUSPENSÃO E HIPÓTESES EXPLICATIVAS

PONTO	Elemento com FE>5	Hipótese explicativa formulada no trabalho de referência
P3	- Pb, Zn	- ação antrópica
P7	- S	- deposição atmosférica ou mineração de rochas com enxofre
	-Mn /Co	-origem natural (erosão das rochas)
	-Zn /Pb/Cu	- ação antrópica
P8	Teores elevadas, porém sem enriquecimento	
	-P	- esgoto doméstico, material particulado atmosférico de origem indústria I, maior concentração de fósforo na entrada do reservatório
	-Al	- entrada de material argilomineral suspensos
	-Fe / Mn	- erosão: abundância nas rochas da região (silicatos ferro-magnesianos, argilas, folhelhos e grauvacas)
	-Ti	- erosão: rochas do complexo <i>Atuba</i> com Ilmenita
	-Ca	- erosão: abundante nas rochas (5ie maior elemento)
	-K	- entrada de material argilomineral suspensos
	-Cr /Co/V	- não há hipótese

FONTE: MEGER (2007)

Esse quadro reforça os seguintes resultados do presente trabalho: (1) a contaminação fraca das águas por parte do aterro sanitário; (2) a existência de pelo menos dois mecanismos importantes para capturar dos metais até os sedimentos (em função da presença de argilominerais e de óxidos de ferro e manganês nas águas e sedimentos da zona de estudo); (3) a provável existência

de uma fonte difusa do tipo mineral e de uma fonte do tipo antrópico a partir do ponto 5. Finalmente, este autor levantou uma nova hipótese interessante: a poluição difusa pela deposição de partículas atmosféricas (partículas de fósforo no ponto 8 e de enxofre no ponto 7).

O exame das principais conclusões tiradas por MEGER (2007) das análises dos grupos minerais presente no material particulado (Tabela 38) permite reforçar as hipóteses já emitidas, ou seja:

TABELA 38 – PRINCIPAIS TIPOS DE PARTÍCULAS NA AGUA E HIPÓTESES EXPLICATIVAS

Ponto	Abundância das partículas	Hipótese explicativa formulada no trabalho de referência
P2	-Ca (62%)	- alimentação na cabeceira do rio pelo aquífero cárstico
	-FeAlSi (23%)	- intemperismo de minerais de argila originados nos solos
	-P (9%)	- erosão das rochas (apatita) ou atividades agrícolas
P3	- FeAlSi (56%)	- intemperismo de minerais de argila originados nos solos
	-Orgânica (14%)	-
	- Si (9%)	- erosão das rochas (quartzo, ...)
	-Fe (12%)	- erosão das rochas (óxidos hidróxidos de ferro, ferro-aluminosilicatados, óxidos de Fe-Ti)
	- FeAlSi (61,5%)	-intemperismo de minerais de argila originados nos solos
P7	- Orgânica (9,8%)	-
	-Si (10%)	- erosão das rochas (quartzo, ...)
	-Fe (9%)	- erosão das rochas (óxidos hidróxidos de ferro, ferro-aluminosilicatados, óxidos de Fe-Ti)
	- FeAlSi (37,5%)	-intemperismo de minerais de argila originados nos solos
P8	-Si (32%)	- erosão das rochas (quartzo, ...)
	-Mn /Fe (11%)	- presença de aluminosilicatos como núcleo de precipitação para os óxi-hidróxidos de Fe-Mn
	- Orgânica (0,5%)	- quase-ausência de poluição orgânica no reservatório
	-Fe (11,5%)	- erosão das rochas (óxidos hidróxidos de ferro, ferro-aluminosilicatados, óxidos de Fe-Ti)

FONTE: MEGER (2007)

- A presença de matéria orgânica nos pontos 1 e 2 (detritos vegetais e/ou rejeitos animais), assim como a quase-ausência de matéria orgânica dentro do reservatório (fenômenos de diluição);
- A existência de pelos menos dois mecanismos importantes para capturar dos metais até os sedimentos, em função da presença de partículas de

argilominerais (FeAlSi) na zona de estudo, e de oxi-hidróxidos de Fe-Mn na entrada do reservatório;

- A presença de uma fonte difusa de natureza mineral (partículas de Si, Fe e FeAlSi);
- A possibilidade de uma fonte difusa atmosférica proveniente das emissões das indústrias de cimento e cal da região, explicando a presença de partículas ricas em cálcio nos pontos 3, 7 e 8 (de 4 a 7%).

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE MODELAGEM E DE AMOSTRAGEM

Neste capítulo, é realizada uma comparação da abundância dos metais estudados nas cargas modeladas para cada microbacia e nas concentrações medidas nas amostras de sedimento. As diferenças de abundância encontradas são explicadas, seja pelo comportamento de cada metal no meio aquático, seja pela presença de fontes poluidoras ainda desconhecidas.

A hierarquia global das concentrações de metais nos sedimentos ($\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cd}$) difere da hierarquia modelizada para as estimativas de cargas anuais de metais liberadas pelas fontes fixas e difusas na parte superior da bacia do Passaúna ($\text{Zn} \gg \text{Cu} > \text{Ni} = \text{Pb} > \text{Cr} \gg \text{Cd}$, parágrafo 4.1.1). Porém, é necessário considerar que a segunda refere-se às cargas de metais que chegam no ambiente do rio pelo escoamento de superfície, onde vão sofrer vários processos de sorção/precipitação com os outros elementos presentes na coluna d'água (matéria orgânica, argilominerais, ânions de óxidos / hidróxidos / haletos / carbonatos / sulfatos, etc.), levando a uma partição variável do elemento metálico entre a fase dissolvida e a fase particulada na coluna d'água, e entre a fase particulada e a fase precipitada nos sedimentos de fundo (LANGMUIR *et al.*, 2004).

Além disso, os parâmetros de modelagem das cargas não incluem as especificidades da assinatura geoquímica local, pois a maioria dos parâmetros de CME que foram empregados foram oriundos dos valores médios estabelecidos por autores norte-americanos. Portanto, se a assinatura geoquímica da zona de estudo for muito diferente da assinatura geoquímica das zonas estudadas pelos autores norte-americanos, existe a possibilidade que haja diferenças notáveis entre a hierarquizados metais pela modelagem e pela amostragem de campo.

Segundo uma compilação extensiva de 1170 coeficientes de partição água/sedimento obtidos em condições naturais na literatura científica (USEPA, 2005), a importância do coeficiente de partição (K_d) dos metais entre a água e os sedimentos obedece à seguinte classificação: $Pb \gg Cr^{3+} > Cu > Ni > Zn > Cd$

Isso mostra que, em condições aquáticas naturais (pH, Eh), o chumbo, o cromo trivalente e o cobre têm uma tendência a se concentrar nos sedimentos (menor mobilidade), enquanto o zinco, o níquel e o cádmio têm uma tendência a permanecer na coluna d'água (maior mobilidade). De acordo com LANGMUIR *et al.* (2004), diferentes mecanismos explicam a baixa mobilidade de Pb, Cr e Cu nas águas de superfície:

- os cátions de Pb foram classificados como ácidos fracos (teoria de *Pearson*, 1973) e portanto a distribuição deles no meio ambiente foi frequentemente controlada pela forte adsorção ou coprecipitação nos oxi-hidróxidos de ferro, manganês e alumino-silicatos (argilas). Além disso, os compostos minerais de Pb, tais como os hidroxicarbonatos de chumbo e piromorfita, apresentam uma baixa solubilidade nas águas. O chumbo transportado pelas águas de superfície encontra-se em sua maioria nos sedimentos, sendo ele o micropoluentes menos móvel de todos (cerca de 100 vezes menos do que o cádmio, quando o pH for entre 5 e 9).
- Sendo também um ácido fraco, os cátions de Cu têm a particularidade de precipitar-se na forma de metal puro ou com os sulfetos nos ambientes atóxicos, e seus óxidos apresentam baixa solubilidade nas águas com pH alcalino. Em condições redox normais, os cátions de Cu são fortemente adsorvidos pela matéria orgânica, os oxi-hidróxidos de ferro e manganês e em menor grau pelas argilas.
- Por serem considerados como ácido forte, os cátions de Cr têm uma grande solubilidade em águas com pH neutros ou ácidos, na forma predominante de cromo hexavalente, onde vão formar os íons cromatos e dicromatos. Contudo, ao chegar no meio aquático em condições óxicas e com $pH < 8$, estes cátions são rapidamente adsorvidos pelos oxi-hidróxidos de ferro e manganês, quando presentes. Em condições anóxicas, mesmo com pH ácido, as formas de cromo trivalente predominam, pois o cromo hexavalente é reduzido em compostos de cromo trivalente. Uma vez formados nas águas naturais, estes compostos de cromo trivalente serão dificilmente re-transformados em

cromatos, mesmo em condições óxicas. Com efeito, os cátions de cromo trivalente são pouco moveis nas águas de superfície, pois se adsorvem com a matéria orgânica, sulfatos e os hidróxidos para formar compostos estáveis de baixa solubilidade, tais como $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ e $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3(\text{s})$. Este fenômeno ainda é amplificado pelo aumento do pH do meio aquático. Portanto, apesar de ser considerado como um metal ácido forte, as diferentes formas de cromo que chegam no meio aquático têm uma forte tendência a acumular-se nos sedimentos na forma reduzida de cromo trivalente (a menos tóxica), independentemente das condições pH – Redox, apresentando assim uma baixa mobilidade.

Assim, mesmo sendo com a segunda maior carga modelizada, o cobre poderia estar mais concentrado nos sedimentos de fundo do que o zinco, apesar desse último apresentar a maior carga modelizada. Em função da abundância dos oxi-hidróxidos de ferro e manganês e das condições alcalinas e óxicas constatadas no rio, estes elementos se precipitam para formar compostos pouco solúveis, varrendo (entre outros) os íons de cobre da coluna d'água até os sedimentos. De fato, o zinco foi o único elemento detectado na coluna d'água (parágrafo 4.2.1.5). Também, apesar de ter sua carga equivalente à de níquel, o chumbo foi detectado em concentrações maiores nos sedimentos devido a sua baixa mobilidade. Enfim, a mobilidade reduzida do cromo na água pode contribuir para explicar a sua terceira colocação nas maiores concentrações de metais nos sedimentos. Por outro lado, parece normal que o cádmio tenha a menor concentração nos sedimentos, sendo o elemento com menor carga modelizada e com a maior mobilidade nas águas naturais entre os seis metais estudados.

Na Tabela 39, para cada microbacia, é feita uma comparação entre os principais resultados da amostragem (concentrações de metais) e da modelagem (cargas de metais), junto com uma explicação das diferenças obtidas e o diagnóstico que poderia ser derivado do observado. Em função da mobilidade relativa de cada metal, dos usos do solo em cada microbacia e das hipóteses de existência de algumas fontes poluidoras já formuladas, conseguiu-se propor explicações sobre as diferenças observadas. Em particular, destacou-se a presença das seguintes fontes poluidoras: (1) uma fixa com Cu, Zn e Pb, no ponto 3, atribuída ao lixiviado do antigo aterro sanitário de Lamenha Pequena, junto com lançamento de esgoto bruto (comprovado pela presença de coliformes,

TABELA 39 –COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE AMOSTRAGEM E DE MODELAGEM, COM AS HIPÓTESES EXPLICATIVAS

	Hierarquia amostragem	FE>2	Hierarquia modelagem de cargas	Explicações das diferenças de classificação	Diagnóstico
Microbacia1 (P1 + P2)	Cu>Zn=Cr>Ni Pb e Cd não detectado	/	Zn>>Cu=Ni>>Pb=Cr>>Cd Cargas < 100 kg/ano	- menor mobilidade do cobre ► Cu>Zn -anomalia de Cr (fonte poluidora?) ► Cr>Ni>> Pb	Cargas baixas, Pb e Cd não detectado ► microbacia natural
Microbacia2 (P3+P4)	Cu>Zn>Cr>Ni=Pb Cd não detectado Concentrações de P4 = MB1 Concentrações de P3 = 2 a 4 x MB1 para Zn e Cu	FC>2 para Cu, Zn e Pb	Zn>>Cu>>Ni=Pb>Cr>>Cd Cargas de 3 a 8 vezes às de MB1, ainda baixas (<200 kg/ ano, menos Zn>800 kg/ano)	- menor mobilidade do cobre ► Cu>Zn -anomalia de Cr (fonte poluidora?) ► Cr>Ni=Pb - Ni=Pb >Cd ► ok -anomalia ponto 3 p/ Zn, Cu, Pb ► lixiviado	Cargas ainda baixas, Cd não detectado ► microbacia quase natural, menos o leve impacto do aterro sanitário
Microbacia3 (P5+P6)	Cr>Cu = Zn>Ni=Pb Cd não detectado Concentrações = MB2	FC>2 para Cr FC>1,5 para Ni e Pb	Zn>>Cu>>Pb=Ni>>Cr>Cd Cargas 1,5 vezes às da MB2, médias(<300 kg/ ano, menos Zn = 1,2 t/ano)	- menor mobilidade do cobre ► Cu=Zn - forte anomalia de Cr e Ni (fonte pol?) ► Cr>Cu - leve anomalia Zn/Pb (fonte pol?) ► Zn>Ni=Pb	Cargas moderadas, Cd não detectado ► microbacia pouco antropizada, porém 1 fonte poluidora de Cr e Ni + 1 fonte menor de Zn/Pb ► identificar a principal fonte poluidora difusa

.. /..	Hierarquia amostragem	FE>2	Hierarquia modelagem de cargas	Explicações das diferenças de classificação	Diagnóstico
Microbacia4 (P7+P8)	Zn=Cu=Cr>Pb (no P7) Ni não detectado	(P7) FC>1,5 para Cr e Pb	Zn>>Cu>>Ni=Pb=Cr>>Cd	- menor mobilidade do cobre ► Cu>=Zn	Cargas ainda baixas, Cd / Ni / Pb não detectados► microbacia quase natural, menos um enriquecimento forte Cr e Ni e leve de Cu/Zn na entrada do reservatório
	Cr>>Cu>Zn=Ni>>Pb (no P8) Pb e Cd não detectado	(P8) FC>6 para Cr e Ni	Cargas de 2 a 5 vezes inferiores às de MB3, ainda baixas (<100 kg/ano, menos Zn=500 kg/ano)	- forte anomalia de Cr e Ni + Cu/Zn no P8 (accumul.) ► Cr>=Cu e Ni>Pb	► acumulo das partículas de argilominerais enriquecidas a montante (MB3)
	Concentrações de P7 = MB4	FC>2 para Zn e Cu			► estudo temporal e espacial da contaminação metálica no reservatório
	Concentrações de P8 = 3 a 10 x MB3 para Cr e Ni, 2 a 4x para Cu, = MB3 para Zn /Pb				► estudo ecotoxicológico da biota do reservatório

FONTE: O autor (2010)

segundo DA SILVA (2007);(2) uma difusa com Zn e Pb a partir do ponto 5, atribuída aos lançamentos de esgoto bruto (presença de coliformes, também verificada por DA SILVA, 2007) e a drenagem de áreas agrícolas com uso intensivo de insumos (3) de uma difusa com Cr e Ni entre os pontos 5 e o 8 (acumulação dos poluentes nos sedimentos do reservatório). Esta fonte é provavelmente de origem pedogênica, em função das associações/correlações evidenciadas entre Cr /Ni e Fe/Mn/Al no presente trabalho.

4.4 DISCUSSÃO SOBRE AS HIPÓTESES DE FONTES POLUÍDORAS POR CROMO E NÍQUEL

Neste capítulo, será constatado a incapacidade da modelagem a estimar cargas de Cr e Ni coerentes com os resultados de amostragem nos sedimentos. Examinaremos as diferentes hipóteses que poderiam explicar tais resultados, como a contaminação das amostras, o tráfego veicular, a lixiviação dos solos agrícolas, o intemperismo e a presença de atividades de mineração de rochas calcárias e de fabricação de cal e cimentos a proximidade da zona de estudo. Mostraremos que a contaminação das amostras, o tráfego veicular e a lixiviação dos solos agrícolas dificilmente poderiam justificar o enriquecimento dos sedimentos por Cr e Ni. Portanto, as hipóteses mais plausíveis, ou seja a erosão do substrato rochoso e as atividades de mineração e transformação das rochas calcárias, serão abordadas em detalhes.

Examinando as concentrações de metais obtidas nos sedimentos de cada microbacia da zona de estudo, chamou a atenção a colocação do Cr em primeira (microbacia 3 e 4) ou terceira posição (microbacias 1 e 2) entre os seis metais traços estudados. Com efeito, o Cr sempre teve a segunda menor carga modelizada nas quatro microbacias (ver parágrafo 4.1.1). A baixa mobilidade do Cr (III) no meio aquático, assim como as limitações da modelagem, não podem justificar sozinhas esta diferença. Por conseguinte, deve existir um fenômeno natural ou antrópico que contribui para aumentar as cargas de Cr e Ni chegando nos cursos de superfície da zona de estudo. A seguir são examinadas e discutidas as principais hipóteses formuladas no presente trabalho para identificar este fenômeno.

Contaminação das amostras

A contaminação das amostras, ora na fase de coleta, ora na fase analítica, deve ser examinada em prioridade quando há constatação de concentrações de metais traços superiores ao background regional, caso do Cr e Ni no presente trabalho. Apesar das precauções tomadas, houve sim contaminação por Cr das amostras durante a fase de digestão ácida. Tal contaminação foi evidenciada pelas concentrações de Cr obtidas nos brancos analíticos, de 6 a 10mg/kg segundo o lote analisado, ver o final do Anexo 3. Contudo, estas contaminações foram detectadas, descontadas dos resultados apresentados e não podem explicar as concentrações de 246 até 477mg/kg obtidas no ponto 8. Além disso, as amostras de controle analisadas por um laboratório exterior, credenciado ISO 9001, mostraram concentrações de Ni e de Cr nos sedimentos nitidamente superiores às obtidas no presente trabalho, devido às diferenças nos métodos de digestão e análises (Tabela 40). Um trabalho similar, feito por FROEHNER e MARTINS (2008) na bacia vizinha do rio Barrigüi, obteve concentrações de Cr e Ni iguais ou ligeiramente inferiores às obtidas no presente trabalho para as amostras coletadas no leito do rio (Tabela 40). Finalmente, as concentrações elevadas de Cr obtidas na entrada do reservatório foram também detectadas por BOCALON (2007) em março e setembro de 2006; não só pela técnica de absorção atômica (204-275mg/kg), mas também pela técnica de fluorescência de raio X (880mg/kg). Chamou também a atenção as concentrações de Cr particulado encontradas por MEGER (2007) na coluna d'água, que passaram de 0,2µg/L no rio para 1,8µg/L na entrada do reservatório em janeiro de 2006. Portanto, em função do exposto, é pouco provável que a contaminação das amostras possa explicar o enriquecimento das amostras de sedimentos por Cr e Ni.

TABELA 40 –COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE AMOSTRAGEM E DE MODELAGEM, COM AS HIPÓTESES EXPLICATIVAS

Metal (mg/kg) Valores min/med/max	Rio Barigüi Froehner e Martins 2007	Rio Passaúna presente trabalho 2009/2010	Rio Passaúna laboratório exterior 2009/2010
Cr	6 / 23,5 / 35	<5 / 29,5 / 73	40 / - / 130
Ni	2 / 11,5 / 16	<6 / 8,2 / 12,8	18 / - / 51

FONTE: Froehner e Martins (2007); o autor (2010)

Trafego veicular

Três rodovias de fluxo médio a grande atravessam a zona de estudo: (1) a estrada do Cerne, PR 050, ao norte (2) a rodovia dos Mineiros, PR 092, ao este e (3) a BR 277, ao sul. Portanto apareceu legítimo examinar se as emissões dos veículos automotores possam, por meio da deposição atmosférica, enriquecer os solos e os sedimentos desta zona. Vários autores, entre eles PAGOTTO (1999), mostraram que a deposição atmosférica dos metais traços oriundos do tráfego é geralmente limitada aos 10-15 primeiros metros a margem das rodovias, com a seguinte hierarquia $Zn \gg Cu > Ni \gg Cd = Cr$ para as amostras de solo.

Conforme ATHAYDE (2007), três metais traços se destacam nos diversos tipos de petróleo explorados no mundo: V; Ni e Fe, com concentrações respectivamente em torno de 1000 -100 -10mg/kg. Portanto, é possível concluir que o Cr não é um metal especialmente farejador do tráfego veicular, ao contrário do Ni, o que levou a descartar esta hipótese para explicar o co-enriquecimento por Cr/Ni dos sedimentos.

Lixiviação dos solos agrícolas

Como foi visto no parágrafo 4.1.1, as características ácidas das terras na zona de estudo, juntadas ao uso intensivo de insumos agrícolas, poderiam levar cargas significativas de Cr e Ni até os sedimentos por meio dos fenômenos de lixiviação e drenagem de superfície dos metais traços; uma vez que as terras agrícolas representam 20% da zona de estudo, e que certos insumos podem apresentar teores elevados deste dois metais (Tabela 30).

Entretanto, não houve correlações entre o Cr/Ni e Cu/Zn (parágrafo 4.2.2.6), apesar destes últimos serem considerados como elementos farejadores da atividade agrícola (teores elevadas nos fertilizantes e agrotóxicos). Isso indicaria que o Cr/Ni não tenha uma origem “agrícola”, pois a presença de Cu/Zn no meio aquático da zona de estudo já foi explicada em parte pelas atividades agrícolas; conforme XAVIER (2005) e MEGER (2007). Além do que, para confortar a hipótese da lixiviação agrícola, seria necessário avaliar os teores reais de metais traços nos insumos empregados na zona de estudo, visto que há grandes variações de um insumo para outro.

Erosão do substrato rochoso

E possível que o processo de enriquecimento por metais traços nos sedimentos estudados seja pela drenagem das partículas metálicas lixiviadas dos solos e/ou depositadas pela atmosfera local. Como foi apresentado na Tabela 1, o Cr não é especialmente farejador da atividade antrópica, ao contrario do Zn ou Pb, o que traz duvidas sobre a origem da fonte que emite este elemento. Conforme BUJOKAS (2009), vários autores apontaram que a principal via de entrada dos elementos traços no ambiente foi a partir do ar, na forma de gases ou aderidos ao material particulado, provenientes não apenas de fontes antrópicas, mas também de fontes naturais como erosão do solo, a atividade vulcânica, a queima de florestas e água do mar.

Nesta hipótese (origem pedogênica do Cr/Ni), só será examinado em detalhe o caso do Cr. Com efeito, já foi mostrado que o Cr pedogênico geralmente tem uma forte correlação com o Ni nos sedimentos das regiões com rochas básicas e ultrabásicas (parágrafo 4.2.2.6). Ambos os metais pertencem ao grupo 3d da classificação periódica, junto com Ti, Co, Mn e Fe, e podem facilmente substituir Fe(III) e Al (III) nos minerais, devido ao raio iônico idêntico (MINEROPAR, 2001). Contudo, o Ni geralmente aparece em concentrações menores do que o Cr nos sedimentos, por ser menos abundante na crosta terrestre.

Na literatura internacional, destaca-se dois grandes mecanismos para a adsorção do Cr no meio aquático. O primeiro é baseado na adsorção do Cr pela matéria orgânica, em função das grandes superfícies de adsorção desta. Geralmente, este mecanismo predomina quando houver uma fonte poluidora antrópica que gera Cr junto com matéria orgânica ou num ambiente já rico em matéria orgânica.

Por exemplo, PAWLIKOWSLI *et al.* (2006) mostraram que as partículas sólidas e os sedimentos da parte superior do rio *Dunajec*, na Polônia, eram enriquecidos em Cr junto com a matéria orgânica, ambos elementos oriundos dos rejeitos das pequenas indústrias de curtume localizadas a jusante. Neste trabalho, o Cr não estava enriquecido na fração argilosa das amostras de sedimento, mas na fração siltosa e orgânica das amostras. Nenhuma correlação significativa foi encontrada pelos autores entre Cr e Fe/Mn nos sedimentos amostrados.

Na Arábia Saudita, BASAHAM *et al.* (2009) verificaram que o rejeito de esgoto semi-tratado no sul da lagoa litorânea de *Ghorab* levou ao dobramento das concentrações de Al, Fe, Cr, Mn e Zn nos sedimentos de fundo. A análise em componentes principais revelou um agrupamento dos principais metais traços, e entre eles o Cr, com o carbono orgânico, menos Al e Mn.

No estuário do Río de la Plata (Montevideu, Uruguai), MUNIZ *et al.* (2004) mostraram que houve uma forte contaminação antrópica dos sedimentos por Cr (até 1030mg/kg), Pb (até 642mg/kg) e matéria orgânica total (até 12,8% de MOT), devido aos rejeitos de efluentes antrópicos, provenientes da coleta de esgoto e das indústrias de curtume entre outros. Além disso, os autores obtiveram uma forte correlação positiva de Cr com Pb e MOT nos sedimentos durante as estações de primavera e verão, na parte interna do estuário.

O segundo mecanismo reside na adsorção do Cr nos óxi-hidróxidos de Fe e nos argilominerais, sendo neste caso um fenômeno natural de origem pedogênica (intemperismo). Conforme SOMPONGCHAIYAKUL e SIRINAWIN (2006), nos sedimentos amostrados do lago *Songkhla*, localizado numa região pouca antropizada da Tailândia, foi encontrada uma forte correlação do Cr com Fe e Al. A análise em componentes principais do conjunto de concentrações obtidas nos sedimentos revelou que o Fe e Al controlavam a abundância do Cr nos sedimentos, assim como os argilominerais e o carbono orgânico em um nível muito menor. Nesta base, os autores concluíram que o Cr presente nos sedimentos do lago era derivado dos solos da região, visto que os principais fatores geoquímicos que controlaram o acúmulo dos metais traços no lago foram os óxidos de Fe e os argilominerais.

Nesta base, a forte correlação positiva encontrada entre Cr e Fe no presente trabalho, assim como entre Cr e Al para a segunda coleta, levou a hipótese da atuação de uma fonte pedogênica na zona de estudo (parágrafo 4.2.2.6). Nesta zona, a erosão química e física do substrato rochoso levaria partículas de minerais e argilominerais ricas em Cr, Ni, Fe e Al (entre outros) a se concentrar nos sedimentos dos cursos d'água, conforme o segundo mecanismo sustentado pela drenagem de superfície e/ou pela deposição atmosférica. O primeiro mecanismo, ou seja a adsorção do Cr pela matéria orgânica, seria marginal, como evidenciado pelas correlações negativas entre Cr e COT. Ademais, examinando o levantamento geoquímico feito pela CPRM em 1997,

destacou-se uma zona de fortes anomalias geoquímicas por Au, Cr, Ni e Fe nos sedimentos de corrente do complexo geológico *Atuba*, dentro da microbacia 3. A CPRM chegou a classificar esta zona como zona potencial para mineração de Cr e Ni, nas rochas ultrabásicas (Figura 58, zona VI).

Portanto, parece muito provável que haja uma assinatura geoquímica particular da zona de estudo que levasse a um maior enriquecimento dos sedimentos da zona de estudo por Cr e Ni, por meio do intemperismo das rochas ricas em Cr/Ni/Fe/Al, e por consequência a uma subestimação das cargas de Cr e Ni pela modelagem.

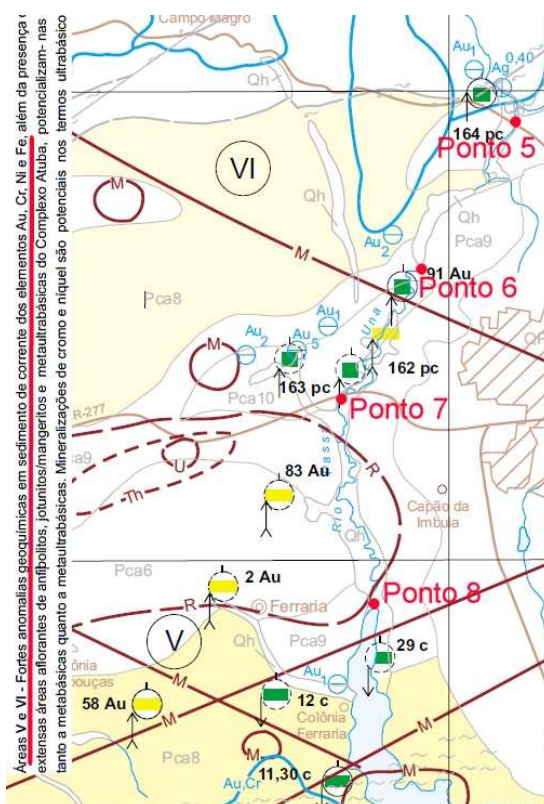


FIGURA 58 – LOCALIZAÇÃO DA ZONA DE ANOMÂLIA GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS

FONTE: CPRM/SP (1997) – CARTA METALOGÊNICA DE CURITIBA

Contudo, a chegada do Cr pedogênico do substrato rochoso até o meio aquático traz a questão da especiação deste metal, uma vez que a forma hexavalente (Cr VI) é muito solúvel, enquanto a forma trivalente (Cr III) é pouco solúvel. Além do mais, o papel do Mn neste processo de mobilização do Cr tem que ser explicado, visto que houve também uma forte correlação entre Cr e Mn, e entre Fe e Mn, no presente trabalho. Vários trabalhos apontaram o papel do Mn na oxidação do Cr(III) presente no meio ambiente, uma vez que o Mn(III-IV) é o

único elemento abundante capaz de oxidar naturalmente o Cr(III) em Cr(VI), tornando-o numa forma muito mais móvel.

FANDEUR (2009) conseguiu demonstrar o papel oxidante dos óxi-hidróxidos de Mn natural na desorção do Cr (VI) presente nas rochas ultrabásicas de *Nova Caledonia* (territórios ultramarinos franceses). Segundo este autor, uma vez adsorvido nos hidróxidos de Mn presentes na superfície das partículas minerais, o Cr (VI) foi re-adsorvido pelos óxi/hidróxidos de Fe ou pelos argilominerais liberados em grande quantidade pelo intemperismo tropical de *Nova Caledonia*; o que limitou a mobilidade deste elemento extremamente tóxico. Contudo, uma pequena parte do Cr (VI) poderia chegar na forma dissolvida até o meio aquático, onde seria rapidamente reduzido em Cr (III) pelo Fe(II) ou pela matéria orgânica (substâncias húmicas ou fúlvicas) se houver condições óxicas e $\text{pH} > 6$. Finalmente, este autor concluiu que os processos descritos por ele deveriam ser válidos para qualquer tipo de rochas ultrabásicas em regiões tropicais ou subtropicais (forte intemperismo), quando houver abundância de Fe no substrato rochoso.

Portanto, uma vez que a zona de estudo encontra-se numa região subtropical com forte intemperismo, e que foi evidenciada a importância dos óxi/hidróxidos de Fe/Mn e dos argilominerais nos mecanismos de enriquecimento dos sedimentos por Cr e Ni, os processos descritos por FANDEUR (2009) poderiam aplicar-se também na zona de estudo. Isso explicaria a mobilidade do Cr extrato do substrato rochoso da zona, assim como o papel do óxi-hidróxidos de Mn nesta mobilização do Cr pedogênico até os sedimentos.

Atividades de mineração e transformação das rochas calcárias

Nesta hipótese, teria uma fonte antrópica poluindo o ambiente da bacia de modo difuso com os metais traços Cr/Ni, junto com Fe/Mn, por meio da deposição atmosférica. Examinando as possíveis fontes indústrias que poluem com Cr, tais como aparecem na lista da USEPA (USEPA, 1984), as únicas que se enquadram nesta lista são as indústrias de cerâmica e às de cal e cimento, por serem próximas da zona de estudo.

Como foi apresentado, o principal vetor de poluição antrópica por Cr e Ni da zona de estudo seria a deposição atmosférica. Isso levou a descartar as indústrias de cerâmica da região, por serem localizadas no município de Campo Largo, a jusante da zona de estudo na direção dos ventos predominantes: Norte

(25%) Noroeste (21%) e Este (16%), segundo o relatório de monitoramento do ar do IAP (2002). Contudo, precisamente a montante da zona de estudo na direção dos ventos predominantes, localizam-se a maior parte das 65 indústrias de cal e cimento da RMC, respondendo por 6% do PIB paranaense e 42% do PIB mineral do estado (Figuras 59 e 60). Esta forte concentração está explicada pela presença, ao norte da RMC, do grupo mineralógico *Açungui* composto por faixas geológicas de rochas calcárias puras (calcita, matéria prima da fabricação de cimento) e rochas calcárias-magnesianas menos puras (dolomita, matéria prima da fabricação de cal; MINEROPAR, 2009).

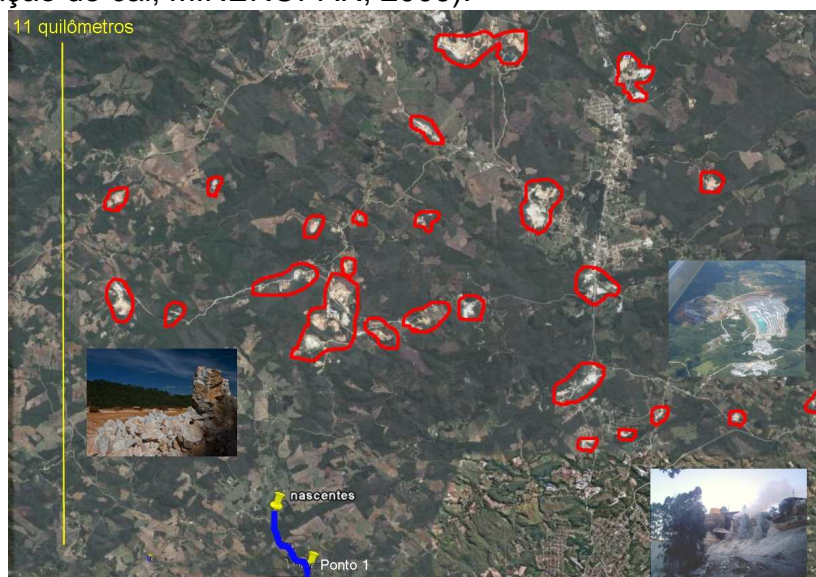


FIGURA 59 – LOCALIZAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE MINERAÇÃO DE CALCÁRIOS A MONTANTE DA ZONA DE ESTUDO

FONTE: O autor/Google Earth (2010)

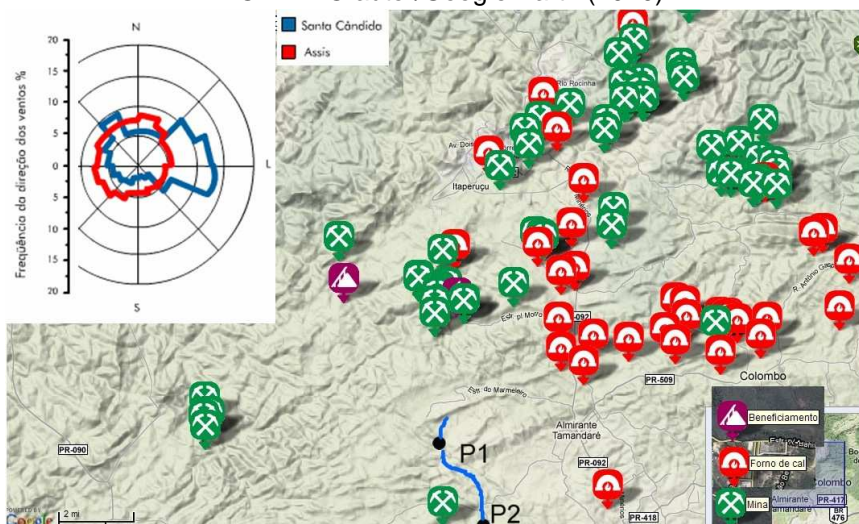


FIGURA 60 – LOCALIZAÇÃO DOS FORNOS DE PRODUÇÃO DE CAL A MONTANTE DA ZONA DE ESTUDO (EM VERMELHO)

FONTE: APL DE CAL E CALCÁRIOS (2010)

Segundo a USEPA (1984), este tipo de indústria pode poluir a atmosfera com material particulado por três vetores (1) a mineração (extração, transporte e preparação da matéria prima mineral), levando as emissões de partículas minerais brutas (2) a queima em altas temperaturas da matéria prima empregada nos fornos de cal ou cimentos, sendo este ramo industrial intensivamente consumidor de energia, que responde por 60% dos custos de fabricação dos produtos finais (3) o transporte, a estocagem e condicionamento do produto final e das cinzas de combustão.

Em relação com o primeiro vetor (mineração), MEGER (2007) explicou a presença de partículas ricas em cálcio nos pontos 3, 7 e 8 (de 4 a 7% do material particulado das amostras de água) pelas atividades de mineração de cal e cimentos da região (ver parágrafo 4.2.2.7.1). Segundo FRITZSONS *et al.* (2009), a expansão da atividade de mineração das rochas calcárias do grupo *Açungui* entre os anos 1986 e 2000 foi responsável pelo aumento de 0,5 do pH e de 15% da alcalinidade do rio *Capivari*, próximo à zona de estudo do presente trabalho.

De acordo com a USEPA (1984), o potencial poluidor do segundo vetor, (os fornos das indústrias de cal e cimento) predomina, uma vez que a composição do combustível influencia fortemente os teores de metais traços particulados emitidos pelos processos de combustão em altas temperaturas, em particular de cromo, mercúrio e chumbo. Essa fonte destacou ainda que a generalização de combustíveis alternativos aos tradicionais como carvão, óleos e coque de petróleo, tais como pneus usados e resíduos industriais, no chamado processo de co-incineração, pode elevar nitidamente os teores emitidos, como foi constatado por KLEPPINGER (1992). Este último autor mostrou que a queima de pneus usados elevou de 50 a 500% os teores de chumbo, de 450% os de níquel e de 700% os de cromo, nas emissões de uma fábrica de cimento nos estados unidos.

Para a USEPA (1984), nos processos de combustão a altas temperaturas (1400-1600°C), existem quatro classes de enriquecimento das cinzas de fundo e das cinza volantes do forno por elementos metais traços:

- A primeira classe foi composta pela maioria dos metais traços, elementos não voláteis, que são igualmente repartidos entre as cinzas volantes ou de fundo do forno, porém sem associar-se nas partículas finas;

- A segunda classe foi composta pelos metais que predominam nas cinzas volantes, e se associam com as partículas finas delas;
- A terceira classe foi intermediária entre a classe 1 e 2, na qual pertencem os metais Cr e Ni, submetidos ao chamado processo de volatilização/condensação. Neste processo, os metais traços são também volatilizados pela combustão a alta temperatura; entretanto, uma parte se condensa após a combustão e volta para as cinzas de fundo, enquanto uma parte se adsorve nas partículas do fluxo de saída de cinzas volantes ou forma partículas finas de metal puro. Quando menor a produção de cinzas de fundo pela combustão de um determinado combustível, maior a presença de Cr ou Ni nas cinzas volantes produzidas.
- A quarta classe foi composta pelos metais mais voláteis como Cd, Hg, Pb, Ti, que são totalmente volatilizados pela combustão a alta temperatura, sendo assim emitidos para a atmosfera na forma de gases puros.

Conforme BUJOKAS (2009) apud OKUDA *et al.* (2008), os metais traços encontram-se na forma de particulados da fração fina ($<1\mu\text{m}$) uma vez que derivam de processos de combustão a altas temperaturas. Esta fração ($<1\mu\text{m}$) foi a fração mais suscetível aos transportes de grande distância, visto que não sedimenta naturalmente, podendo chegar a fazer várias voltas ao redor do mundo. Para SANCHEZ *et al.* (1994), as partículas de tamanho respirável ($<10\mu\text{m}$) permanecem longo tempo na atmosfera, podem ser transportadas a centenas de quilômetros da fonte emissora e capturadas pelos alvéolos pulmonares. No estudo dos elementos metálicos nas cinzas da usina termoeletrica de *Candiota* (RS), no Brasil, os mesmos autores verificaram que (1) o Cr e Ni apresentaram a mesma distribuição para os três tipos de cinzas de alta combustão de carvão estudados (cinzas de fundo, cinzas de filtro eletrostático e cinzas volantes na chaminé) (2) as partículas mais finas das cinzas volantes na chaminé eram enriquecidas por Cr e Ni (ao contrário do Cu, Zn, Pb), conforme evidenciado por vários outros autores, sendo estes dois metais classificados como elementos volatilizados e condensados na superfície das partículas.

Segundo DEBOUDT e FLAMENT (2008), os metais traços associados às partículas atmosféricas finas apresentam uma baixa solubilidade ($<30\%$, e até $<2\%$ quando associados aos óxidos de ferro) na deposição úmida quando

estiverem dentro de uma matriz cristalina, do tipo argilominerais. Por outro lado, os metais associados às partículas com matriz carbonatada, como as oriundas da queima de combustível fóssil, apresentam uma solubilidade bem maior (de 30 até 100%), sendo assim uma importante fonte de metais traços dissolvidos nas águas de chuva. O terceiro vetor (transporte e condicionamento do produto final) não será discutido, sendo seu potencial poluidor extremamente variável em função das características das fabricas.

Portanto, este quadro traz indícios que (1) os processos de combustão em altas temperaturas poderiam explicar a presença de Cr e Ni a grande distância das fontes emissoras (chaminés dos fornos), via a deposição úmida das partículas finas que se associem com os metais traços durante a combustão, podendo atingir facilmente a zona de estudo (2) as partículas de Cr e Ni, depositadas por via úmida na zona de estudo e oriundas das emissões dos fornos, apresentariam uma mobilidade superior nas precipitações do que as oriundas de processos naturais (erosão, intemperismo) ou mineração. Assim, as partículas oriundas da combustão poderiam enriquecer significativamente os sedimentos do rio, mesmo com emissões menores do que as emitidas por outros processos naturais ou antrópicos.

Em função do exposto, apareceu importante avaliar quali-quantitativamente o potencial poluidor dos fornos de cal e cimentos da região. As análises detalhadas da matéria prima empregada pela indústria de cal e calcários ao norte da zona de estudo (Tabela 41), mostraram que os teores de Cr e Ni da matéria prima foram comparáveis com o background geoquímico local, sendo assim descartada a existência de uma grande anomalia geoquímica em Cr e Ni nesta matéria prima. Depois, destaca-se a grande concentração de zonas de mineração de rochas calcárias num raio de 10 (cabeceira do rio) a 25 km (reservatório) ao norte/Noroeste da zona de estudo (Figura 59). Na mesma zona, há presença de pelo menos 50 fornos ativos de cal, localizados em vermelho na Figura 60, onde há combustão em torno de 700-800°C do calcário dolômico extraído a proximidade, geralmente alimentado com biomassa do tipo lenha e serragem (MINEROPAR, 2010, comunicação pessoal).

Em relação com o potencial poluidor dos fornos de cal, o jornal *Paraná Online* (10/02/2007) traz uma perspectiva edificante:

“Os produtores de cal do Paraná estão buscando alternativas para tentar controlar a emissão de poluentes. A meta é reduzir a emissão de partículas e gás carbônico, para que cheguem a níveis toleráveis pela saúde humana. Em municípios da Região Metropolitana de Curitiba, como Colombo, Rio Branco do Sul e Almirante Tamandaré, onde estão concentradas as maiores indústrias de cal do estado, o índice de poluição chegou a atingir 526 microgramas por centímetro cúbico em alguns meses, sendo que o limite máximo aceito pelos órgãos ambientais e de saúde é de 80”.

TABELA 41 – TEORES DE METAIS TRACOS NOS DIFERENTES TIPOS DE ROCHAS CALCÁRIAS DOLOMÍTICAS DO GRUPO ACUNGUI- FORMAÇÃO CAPIRU

Classificação petrográfica das diferentes rochas	As mg/kg	Pb mg/kg	Cr2O3 mg/kg	V2O5 mg/kg	NiO mg/kg	TiO2 mg/kg
Metacalcário dolomítico	< 1	18	< 100	< 100	< 100	<200
Mármore dolomítico	< 1	8	< 100	< 100	< 100	<200
Quartzo mármore dolomítico	< 1	55	< 100	< 100	< 100	<200
Metacalcário dolomítico e silicoso	< 1	< 5	< 100	< 100	< 100	< 100

Fonte: MINEROPAR (2001)

Em maio de 2008, no município de Colombo, o IAP teve que fechar provisoriamente três empresas de cal que não conseguiram reduzir suficiente as emissões de partículas dos seus fornos. Isso mostra que, em função da baixa rentabilidade da atividade e do tamanho reduzido das empresas de cal e calcários da região, a maioria delas não tem recursos financeiros para equipar seus fornos com equipamentos eficientes para reduzir as emissões atmosféricas conforme a legislação brasileira. Nas seis estações da rede de monitoramento do ar mantidas pelo IAP na RMC, foi a estação do município de Colombo que teve os piores resultados da rede em 2008 (não tem estações em Almirante Tamandaré, nem em Rio Branco do sul), chegando a ter 589µg/m³ de partículas totais em suspensão, no dia 27/05/2008, quando houve um máximo anual de 181µg/m³ no centro de Curitiba e de 347µg/m³ em Araucária. Portanto, parece provável que haja emissões significativas de partículas finas com metais traços por parte dos fornos (oriundos da matéria prima e dos combustíveis empregados) que atingissem a zona de estudo, depositando as partículas nos solos e na água, sobretudo em épocas de chuva.

Por outro lado, as indústrias de cimento da região são poucas e bastante concentradas nas mãos de dois grandes grupos (a fábrica da *Itambé* a leste da zona de estudo e a fábrica da *Votorantim Cimento* ao norte). Se o volume da produção de cimento igualar à de cal e calcário no estado do Paraná (MINEROPAR, 2009), a fábrica do grupo *Votorantim cimento* produz sozinha 80% das 5 milhões de toneladas de cimento fabricados no Paraná em 2008. Localizada no município de Rio Branco do sul, de 15 (cabecera do rio) a 25 km (reservatório) a montante da zona de estudo na direção dos ventos predominantes, esta fábrica foi pioneira na América latina na co-incineração de resíduos industriais como combustível dos fornos de cimentos (chamados de fornos de clínquer) em 1991. Hoje ela consume em torno de 220000 toneladas de resíduos industriais ao ano em seis fornos (com capacidade máxima de 276000 toneladas), sendo estes resíduos do tipo blendeiras (38%), alumínio (19%), pneus usados (18%), siderurgica-metalúrgica (15%) e petroquímica (6%), ou seja, 15% de todos os resíduos industriais gerados anualmente no Brasil, segundo a própria *Votorantim Cimento* (2009). No relatório anual de automonitoramento da fábrica fornecido ao IAP, consta o consumo de 360000 toneladas de resíduos (industriais?) e 304000 toneladas de coque de petróleo em 2008 (*Votorantim Cimento*, 2008).

A indústria cimenteira emite partículas finas que se espalham na atmosfera e contêm, entre outros, teores notáveis de metais traços como o cromo (na forma hexavalente mais perigosa), o níquel, o cobre, o zinco e o manganês, correlacionados com a matéria prima empregada (rochas calcárias e argilominerais). Os clínquers (matéria base do cimento, antes da mistura com argilominerais) da indústria de cimento contêm uma média de 150 mg/kg de Cr e 100 mg/kg de Cu, Ni, Pb. Os clínquers das fábricas de cimento tipo *Portland* podem chegar em até 1000 mg/kg de Cr. Conforme MILANEZ (2007, apud MARINGOLO, 2001), no pó de eletrofiltro (dispositivo de remoção das partículas emitidas pelos fornos) da fábrica de cimento estudada por ele, predominaram os metais traços Mn (0,02%), Cr (36 mg/kg), V (31,2 mg/kg) e Ni (21 mg/kg), com maiores concentrações em caso de co-incineração de resíduos.

BUJOKAS (2009) estudou a influência da poeira desta fábrica de cimento de Rio branco do sul nas características químicas da precipitação, e mostrou que, num raio de 1,5 km das chaminés, as amostras de água de chuva tinham

concentrações maiores do que o *background* de seis trabalhos diferentes da literatura para Cr, Sb, Sr e Ba e menores para Cd, Cu, Mn, Pb e Zn (o Ni não foi estudado). Além disso, ela mostrou, pelas análises estatísticas, que o pH alcalino das amostras coletadas era correlacionado com estes primeiros metais, devido à mesma origem: a chaminé dos fornos de clínquer. Finalmente, o mesmo autor explicou os teores mais elevados de metais encontrados nas amostras coletadas em dezembro e janeiro em função das precipitações terem a capacidade de remover os poluentes acumulados na atmosfera durante a estação seca.

Para avaliar quantitativamente as cargas de poluentes emitidas, foi feita uma estimativa das cargas anuais de cromo particulado e partículas finas (diâmetro $<10\mu\text{m}$) emitidas pelos dois ramos industriais estudados (Tabela 42), a partir de dados da literatura de regiões com melhor fiscalização ambiental das emissões atmosféricas (Europa, Estados Unidos, Austrália). São apresentadas as estimativas de emissões sem medidas de controle e às com as melhores medidas de controle instaladas na saída dos fornos, para comparação. Logo, na Tabela 43, foi feita uma estimativa das emissões da fábrica de cimento a partir dos dados de automonitoramento fornecidos pela *Votorantim Cimentos* ao IAP em 2008. Os resultados mostram uma carga de material particulado PM10 inferior à menor da Tabela 42 (217 contra 292 t/ano), porém com uma carga de cromo possivelmente maior ($\sum ([\text{Cu Cr Mn Sb Zn}] = 588,3 \text{ kg/ano})$).

Finalmente, foi empregado o coeficiente da USEPA para avaliar a composição em cromo do material particulado emitido pelos fornos de clínquer (Tabela 44). As hipóteses de emissões mostram uma carga anual de cromo baixa, comparável com as de outras estimativas, entre 24 e 107 kg/ano. Entretanto, é preciso considerar que (1) esta fábrica existe desde 1953, com medidas modernas de controle das emissões atmosféricas implementadas só a partir de 1997 (2) não foi tomado em conta o possível aumento das cargas de metais traços particulados na atmosfera devido a queima de resíduos industriais, hoje representando mais de 54% da sua matriz energética (3) não foram estimadas as emissões fugitivas geradas pelos outros processos de fabricação (mineração, transporte, condicionamento etc.). Assim, é possível que haja na zona de estudo um notável acúmulo de partículas de metais traços, oriundos desta fábrica, emitidas por mais de 50 anos.

TABELA 42 – ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE Cr E PARTICULAS FINAS PELAS INDÚSTRIAS DE CAL E CIMENTO DA REGIÃO

Produção anual 2008 ou 2009 (milhões de t)		FATOR DE EMISSÃO (g/t produto final) (3) (4)			CARGA ANUAL (tonelada/ano)			RETIDO
		USEPA	IPPC (CEE)	NPI (Austrália)	USEPA	IPPC	NPI	
INDÚSTRIAS DE CAL* – 54 EMPRESAS (Almirante Tamandaré, Colombo, Rio branco do sul) – 60 no Paraná(1)								
Cr sem controle	0,625 (1) sendo 0,5 na zona de estudo	ND	0,5	0.7	ND	0,25	0,35	Cromo particulado 350 kg /ano
Cr com controle		ND	0,05	0,07	ND	0,025	0,035	► Ausência de medidas de controle
PM10 sem controle		190	1300	317	95	650	158,5	Partículas finas PM10 160 toneladas/ano
PM10 com controle		4.55	6	117	2,27	3	58,5	► Ausência de medidas de controle
INDÚSTRIA DE CIMENTO** – FABRICA RIO BRANCO DO SUL								
Cr sem controle	4,3 (2)	1,3	0,5	0,07	5,59	2,15	0,301	Cromo particulado 20 kg/ano
Cr com controle		0.0047	0,005	0,004	0,02	0.021	0,017	► medidas de controle
PM10 sem controle		ND	579	624	ND	2489,7	2683,2	Partículas finas PM10 387 toneladas/ano
PM10 com controle		90	68	211	387	292,4	970,6	► medidas de controle

FONTE: USEPA, 1995 / IPPC, 2009 / NPI, 2003-2008

(1) MINEROPAR, 2008 (2) VOTORANTIM CIMENTOS, 2009

* Cal: moagem + kiln / Cimento: moagem + kiln+ clinquer cooler

** Cimento : consumo de 1,3 t cal/t cemento e de 0,9 t clinker/t cemento

TABELA 43 – ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE PARTICULAS E METAIS TRAÇOS PELA FABRICA DE CIMENTO DE RIO BRANCO DO SUL

Poluente(s) emitido(s) na atmosfera	Soma dos 5 fornos [W4 a W8]* (kg/h)	Horas de funcionamento anual 320 dias - 24h/24	Carga anual
Material Particulado	28,32	7680	217,5 t/ano
Σ (As Be Co Cu Cr Sb Sn Mn Ni Pb Se Te Zn)	0,113		867,84 kg/ano
Σ (As Be Co Ni Se Te)	0,03		230,4 kg/ano
Pb	0.0064		49 kg/ano
Σ (Cu Cr Sb Sn Mn Zn)	0,0766		588,3 kg/ano

FONTE: VOTORANTIM CIMENTO, 2008 * falta um forno (W2), que não tem monitoramento contínuo

TABELA 44 – ESTIMATIVAS DAS EMISSÕES DE Cr PARTICULADO DA FABRICA DE CIMENTO DE RIO BRANCO DO SUL SEGUNDO O COEFICIENTE EMPREGADO PELA USEPA

Hipóteses de carga anual material particulado	Carga anual de MP emitido x Coeficiente de emissão de Cr particulado nos fornos de clínquer*	Carga anual de Cromo particulado (kg/ano)
Baixa**	217500 kg/ano de MP x 0,011%	23,9
Média**	387000 kg/ano de MP x 0,011%	42,57
Alta**	970000 kg/ano de MP x 0,011%	106,7

* calculado pela USEPA para as fabricas de cimento dos Estados unidos com medidas de controle (0.011%) ** cargas de MP calculadas na Tabela 44 ou 45

FONTE: USEPA, 1984

Em função do exposto, estima-se que (1) existe também uma dúvida sobre a capacidade poluidora desta grande fábrica de cimento; que poderia contribuir, junto com os fornos de cal, a enriquecer os sedimentos do rio Passaúna com partículas atmosféricas de Cr e Ni (2) seria apropriado iniciar estudos mais aprofundados sobre o potencial poluidor das partículas finas emitidas pelos fornos e outros processos de fabricação do cimento da região.

Par concluir, as únicas indústrias que poderiam se enquadrar no perfil poluidor por Cr e Ni identificado no presente trabalho (fontes poluidoras antrópicas atmosféricas) foram por um lado as indústrias de cal e calcários, e por outro lado as indústrias de cimento da região, ambas localizadas de 10 a 20 quilômetros ao norte/noroeste da zona de estudo, a montante dos ventos dominantes. As numerosas indústrias de cal e calcários de pequeno porte representam uma possível fonte poluidora por partículas atmosféricas Cr e Ni em função das atividades de mineração e transformação das rochas de calcário dolomítico. Chamou à atenção a notória dificuldade deste ramo industrial a minimizar as emissões de partículas oriundas da queima do material mineral e do combustível nos fornos.

A indústria de cimento do estado do Paraná está concentrada em duas grandes fábricas, sendo uma delas localizada ao norte da zona de estudo e respondendo por a maior parte da produção regional. Pelo fato de consumir muito combustível e de empregar resíduos industriais em grande quantidade como combustível alternativo, estima-se que esta fábrica poderia ter liberado quantidades notáveis de metais traços desde sua criação há 50 anos, na forma de partículas atmosféricas de menor diâmetro, contribuindo, assim, para o enriquecimento dos sedimentos da bacia do Passaúna.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Apesar dos limites e aproximações do modelo empregado, a modelagem das cargas anuais e unitárias de metais, assim como as comparações com cargas de outras bacias, permitiram mostrar que:

- A bacia, a montante do reservatório, receberia, sobretudo, cargas metálicas oriundas de fontes difusas, isto é, drenagem de áreas agrícolas e urbanas. As fontes fixas identificadas, lançamentos de esgoto bruto, aterro sanitário desativado, indústria de papelão, drenagem da rodovia BR 277, ainda não responderiam por uma fração significativa das cargas de metais modeladas;
- A bacia, a montante do reservatório, seria principalmente alvo de poluição por macropoluentes, sendo a poluição por metais traços ainda desprezível em termos de carga de poluente. Com efeito, a maior carga modelizada foi a do zinco com 2,6 toneladas ao ano, sendo as cargas dos cinco outros metais bem inferiores a uma tonelada. As cargas de cromo e cádmio estimadas não ultrapassaram 100 kg/ano.
- As cargas unitárias (produção de poluente metálico por unidade de superfície) da bacia seriam comparáveis às de bacias que sofrem ação antrópica reduzida do tipo rural.

As análises de metais totais das 24 amostras de água coletadas entre setembro de 2009 e fevereiro de 2010 indicaram que:

- O zinco foi o único metal detectado na água do rio, ainda em concentrações inferiores a 50 µg/L. Este elemento apresenta uma grande mobilidade em condições aquáticas naturais, juntamente com uma carga anual significativa, o que explica sua presença na forma dissolvida ou particulada na coluna d'água;
- Todos os metais estudados apresentaram concentrações na coluna d'água abaixo dos limites especificados pela Resolução CONAMA 357/2005 para rio de classe II (abastecimento humano), com exceção do níquel, cujo limite (25 µg/L) foi inferior ao limite de detecção deste metal para o equipamento empregado (50 µg/L).

As análises granulométricas das mesmas 24 amostras de sedimento indicaram que:

- A fração mais fina, argila e silte, predominou em 6 dos 8 pontos de amostragem, sendo elas classificadas como textura siltosa ligeiramente arenosa ou argilosa ligeiramente siltosa. Nos dois outros pontos, a textura arenosa a arenosa ligeiramente siltosa levou a modificar a metodologia de peneiramento úmido para conservar uma fração significativa da amostra nos procedimentos de análise de metais.
- Não houve variações temporais significativas da composição granulométrica das amostras, provavelmente em função da baixa correnteza do rio neste trecho.
- O último ponto, localizado na entrada do reservatório, teve a maior fração argilosa em função do fenômeno de deposição das partículas finas de argila arrastadas ou drenadas a montante. A granulometria dos outros pontos, no leito do rio, mostrou uma boa coerência com as diferentes formações geológicas encontradas ao longo da zona de estudo.

As análises de carbono orgânico total das mesmas 24 amostras de sedimento permitiram concluir que:

- a maioria das amostras não apresentaram concentrações significativas de carbono orgânico total, em torno de 2%, situação normal para um rio de superfície moderadamente poluída. Houve uma exceção nos dois primeiros pontos de amostragem, localizados em área densa de floresta, que apresentaram concentrações maiores, em torno de 3 a 4,5%, atribuídas à forte presença de detritos vegetais nesse trecho do rio;
- Apesar de receber cargas orgânicas significativas, as amostras coletadas dentro do reservatório apresentaram os menores teores de carbono orgânico total. Esta situação pode ser explicada pelos processos de diluição e re-suspensão hidrodinâmica sofridos pelas partículas orgânicas no ambiente do reservatório;
- Não houve correlação significativa entre os teores de argila e de carbono orgânico total das amostras, apesar das argilas mostrarem grande afinidade com a matéria orgânica.

As análises de metais totais das mesmas 24 amostras de sedimento permitiram concluir que:

- Seis dos oito pontos amostrados têm concentrações de metais que podem ser consideradas normais, ou seja, sem enriquecimento significativo em relação à linha de base geoquímica da zona de estudo;
- As concentrações de metais nos sedimentos seguiram a seguinte hierarquia: Cu>Zn>Cr>Pb>Ni>Cd, sendo que a concentração do cádmio esteve sempre abaixo de 1mg/kg nas três coletas (não detectado);
- As diferenças na hierarquia dos metais em relação às estimativas de cargas (Zn>Cu>Pb=Ni>Cr>Cd) podem ser explicadas pelas diferenças de mobilidade de alguns metais no meio aquático. Por exemplo, o cobre predominou sobre zinco nos sedimentos, pois apresenta mobilidade bem menor, apesar de ter carga anual modelada inferior;
- As concentrações obtidas nas amostras do ponto 3 mostraram contaminação moderada e localizada dos sedimentos pelos metais do lixiviado efluente do antigo aterro da *Lamenha Pequena*, porém em concentrações sempre abaixo dos valores limites de intervenção especificados pela Resolução CONAMA nº344/2004 (sedimentos a serem dragados);
- O zinco e chumbo foram ligeiramente enriquecidos, particularmente nos pontos 5, 6 e 7, podendo estar relacionado à provável existência de uma fonte poluidora antrópica a partir do ponto 5, como por exemplo, lançamento de esgoto bruto, lixiviação dos solos agrícolas da área onde há uso intenso de corretores de acidez, fertilizantes e agrotóxicos;
- Mesmo estando relacionado uma carga anual reduzida, o cromo foi identificado em concentrações notáveis nos sedimentos amostrados, de 10 a 477mg/kg, e predominou sobre o zinco e o níquel, tendo apresentando um enriquecimento significativo na entrada do reservatório, juntamente com o níquel. Os seguintes fatores podem ser relacionados para explicar este enriquecimento (1) a forte erosão do substrato rochoso da zona de estudo, juntamente com as características geoquímicas locais que levam a um enriquecimento de Cr, Ni e Fe nos sedimentos de corrente (2) a deposição

nos solos de partículas finas metálicas da atmosfera, oriundas das indústrias de cal, calcários e cimentos da região, processo seguido pela drenagem das mesmas até os cursos d'água em épocas de chuva. As partículas de metais traços seriam depositadas majoritariamente pelas precipitações (deposição úmida), e as oriundas de combustão a altas temperaturas apresentariam teores notáveis de Cr e Ni e uma maior mobilidade na água de chuva, sendo assim facilmente adsorvidas pelos oxí-hidroxídeos de Fe/Mn e levadas até os sedimentos pela drenagem de superfície;

- Devido à profundidade em que foram coletadas as amostras de sedimento, provavelmente inferior à taxa de deposição anual, não houve variações temporais significativas das concentrações de metais das amostras de uma coleta para outra no rio. Entretanto, o último ponto, localizado no reservatório, apresentou concentrações maiores na terceira coleta, em função da época de chuvas fortes anteriores à coleta, fator que facilitou o aumento da concentração dos metais traços Cr, Ni, Zn e Cu nos sedimentos localizados na entrada do reservatório.
- As concentrações obtidas nas amostras do ponto 8 revelaram uma contaminação significativa dos sedimentos pelos metais transportados de montante, particularmente pelo cromo e níquel, cujas concentrações foram nitidamente superiores aos valores de intervenção especificados pela Resolução CONAMA nº 344/2004. Além do que, a forte contaminação por cromo e níquel nos sedimentos do ponto 8 já havia sido detectada em resultados de um trabalho anterior;

Os cálculos dos indicadores de poluição metálica confirmaram, com maior confiança, as interpretações feitas a partir das concentrações originais de metais, ou seja: (1) um leve enriquecimento localizado dos sedimentos próximos do aterro sanitário desativado por Cu, Zn e Pb; (2) a provável existência de uma fonte poluidora difusa em Cr e Ni e, em menor nível, em Zn e Pb a partir do ponto 5; e (3) o forte acúmulo de Cr / Ni e leve de Zn / Cu nos sedimentos localizados na entrada do reservatório.

A análise estatística confirmou as hipóteses cogitadas, ou seja, (1) em relação ao Zn e Pb, a provável existência de uma fonte poluidora antrópica a partir do ponto 5, ora por esgoto, ora por meio da drenagem dos solos agrícolas

enriquecidos pelos metais presentes nos insumos empregados; (2) a provável existência de uma fonte poluidora difusa de Cr e Ni associada aos elementos Fe e Mn, podendo ser de natureza antrópica ou pedogênica; (3) a importância dos mecanismos de captura dos metais dissolvidos pelas partículas argilominerais e pelos óxi-hidróxidos de ferro e manganês, sendo a adsorção pelas partículas orgânicas desprezível em função dos baixos teores de matéria orgânica encontrados nos sedimentos, sobretudo no reservatório.

Para dar continuidade a esta linha de pesquisa, recomenda-se:

- que sejam priorizadas as análises de metais particulados na água no monitoramento de rotina, muito menos sensíveis à contaminação do que às de metais dissolvidos na água, tanto na coleta como nos procedimentos analíticos. Contudo, análises de metais traços dissolvidos deveriam ser mantidas nos estudos de bacias hidrográficas com uso de abastecimento humano, em função da maior biodisponibilidade dos metais dissolvidos. Neste caso, recomenda-se o uso de mão de obra treinada e a disponibilidade de investimentos financeiros adequados para obter condições de amostragem e análise ultralimpas (filtração de campo com bomba purificadora do ar, análises em salas brancas, vidraria dedicada...);
- que o potencial redox seja incorporado às determinações de campo, pois este foi um parâmetro essencial relacionado aos mecanismos de adsorção/desorção dos metais traços no meio aquático;
- que, quando possível, seja incorporado aos protocolos analíticos as determinações dos teores de sulfetos de cada amostra de sedimentos coletada, pois este parâmetro está relacionado aos processos de transporte e transferência dos metais traços no meio aquático.

À luz dos resultados obtidos no presente trabalho, pode ser considerado apropriado complementar a avaliação da poluição metálica dos sedimentos no reservatório, abrangendo áreas geográficas mais extensas, levando em consideração a evolução temporal do enriquecimento dos sedimentos pelos elementos traços metálicos, sobretudo por cromo e níquel. Além disso, devido às atividades de pesca esportiva praticadas frequentemente no reservatório, seria oportuno iniciar uma pesquisa relativa à ecotoxicidade dos sedimentos do

reservatório e/ou a biodisponibilidade dos metais traços retidos neles (via extração sequencial e análise da especiação dos metais mais abundantes). Com efeito, foi possível que houvesse uma contaminação crescente da biota aquática, visto que as concentrações verificadas para cromo e níquel no ponto localizado no interior do reservatório foram superiores às concentrações limites do nível 2, especificadas pela Resolução CONAMA 344/2004 (90 mg/kg para cromo e 35,9 mg/kg para níquel), sendo estas baseadas no nível de prováveis efeitos adversos canadenses (*PEL= Probable Effect Level*) para sedimentos de água doce.

Visando identificar a fonte difusa que polui com cromo e níquel e considerando que há indícios da contribuição por deposição atmosférica das indústrias de mineração de calcário e da fabricação de cimento e cal localizadas de 10 a 20 km da zona de estudo, a pesquisa poderia ser complementada com a avaliação da concentração de metais na coluna d'água, na vegetação e na atmosfera da bacia ou de bacias vizinhas pouco antropizadas.

Por outro lado, foi observado que não há uma contaminação metálica notável causada pelo lixiviado efluente do antigo aterro sanitário de *Lamenha Pequena*. Uma vez que os dados da literatura mostram que essa poluição metálica permanecerá desprezível por vários séculos, estando o aterro na sua fase metanogênica estável, portanto, considera-se não necessário o investimento de tempo e recursos financeiros para a realização de novos trabalhos acadêmicos para a identificação da ação poluidora do aterro, sob o enfoque da poluição metálica.

Finalmente, apesar de o modelo PLOAD produzir estimativas grosseiras das cargas de poluentes metálicos, o uso deste tipo modelo foi sugerido para obter estimativas rápidas e a menor custo das cargas de poluentes que impactam uma bacia hidrográfica de menor porte, ou sub-bacias de uma bacia maior, tendo em conta os limites inerentes a ele (em particular a sua sensibilidade aos valores escolhidos para as Concentrações médias do evento). No presente trabalho, as cargas estimadas mostraram um cenário de poluição metálica difusa ainda de baixa intensidade no trecho da bacia a montante do reservatório. Entretanto, em função da grande probabilidade de aumento desta poluição vinculada ao aumento dos usos antrópicos do solo na bacia (urbanização, atividades agropecuárias, mineração), salienta-se a importância da implementação de medidas de controle, tais como ampliação da rede coletora de esgoto,

planejamento e fiscalização da ocupação urbana da bacia, assim como a minimização das cargas de poluentes oriundas das atividades agropecuárias, pela implementação de rede de coleta e tratamento da água de drenagem nas áreas agrícolas, ações educativas para otimizar o uso de insumos agrícolas, proibição dos insumos ou cultivos mais poluentes. Em função do impacto ambiental que será estimado para as atividades de mineração e aproveitamento das rochas calcárias da região, seria também apropriado implementar mecanismos de incentivo financeiro a redução das cargas de partículas finas emitidas por este ramo industrial.

6. REFERÊNCIAS

ACKERMAN,D.;SCHIFF,K.C. **Modeling stormwater mass emissions to the Southern California Bight** .The Southern California Coastal Water Research Project (SCCWRP), Annual Report, 2002. Disponível em: [http:// www.sccwrp.org /view.php?id = 462](http://www.sccwrp.org/view.php?id=462), acesso em 05/2009.

AISSE, M.M.; SANTOS DA SILVA, R.L. **Avaliação toxicológica e fisco-química do rio Passaúna**. Universidade Pontifical do Paraná, ISAM/PUC, Curitiba, 1996.

ANDREOLI, C. V; HOPPEN, C; PEGORINI, E.S. DALARMI, O. **A crise da água e os mananciais de abastecimento – a disponibilidade de água na Região Metropolitana de Curitiba**. In: ANDREOLI, C. V. (Ed.). Mananciais de abastecimento: planejamento e gestão. Estudo de Caso do Altíssimo Iguaçu. Curitiba: SANEPAR/FINEP, p. 35-84, 2003a.

ANDREOLI, C. V; CARNEIRO,C ; PEGORINI, E.S. **Caracterização geoquímica de sedimentos do lago IRAI, região metropolitana de Curitiba/PR, Brasil** . IV Seminário do Projeto Interdisciplinar sobre Eutrofização de Águas de Abastecimento Público na Bacia do Altíssimo Iguaçu, Curitiba -PR, 2003b.

APHA, AWWA e WPC. **Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 th. Ed.** Washington DC: APHA, 1999.

ATHAYDE, G.P.B. **Determinação de As, Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS e de Cu,Fe,Ni e V em petróleo utilizando SS – GF AAS**. Tese de doutorado do programa de pós -graduação em química da PUC-RIO, 115 p, 2007. Disponível em [http://www2.dbd.puc-rio.br / pergamum / tesesabertas /0410383_07_pretextual.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0410383_07_pretextual.pdf), acesso em 04/2010.

AUGUSTA DE AMIGO, N. **Propriedade das normas de lançamento de esgoto** . Tese de mestrado em saúde publica e saneamento ambiental, ENSP / DSSA, 1998.

BAGATIN, E.M. **Ação poluente do aterro municipal da Lamenha Pequena sobre o Rio Passaúna– futuro manancial abastecedor da cidade de Curitiba.** Curitiba (PR): Monografia de pós Graduação – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 87 p.,1988.

BASAHAM, A.S.; RIFAAT, A.E; EL-MAMONEY, M.H.; EL SAYED, M.A. **Re-Evaluation of the Impact of Sewage Disposal on Coastal Sediments of the Southern Corniche, Jeddah, Saudi Arabia.** JKAU: Maritime Science, n°20, p.109-126, 2009.

BAXTER, D.C.; FRECH, W. **Speciation of lead in environmental and biological samples.** Technical report- Pure and Applied. Chemistry., Vol. 67, No. 4, pp.622-623, 1995.

BOCALON, T.S. **Estudos de sedimentos do rio Passaúna, com ênfase na determinação de metais pesados.** Curitiba-PR : Dissertação de mestrado profissional em Gestão Ambiental – Centro Universitário Positivo, 104 p., 2007.

BITENCOURT FRISSE, S.M. et al. **Contribuição ao estudo de efluentes de indústrias de celulose e papel.** Ciência Florestal, Universidade Federal de Santa Maria, v.6, n.1, p. 129-136-ISSN 0103-9954, 1996.

BUBB, J.M; RUDD, T; LESTER, J.N. **Distribution of heavy metals in the River Yare and its associated broads. III. Lead and zinc.** Science of total environment n°102, p.89-208,1991.

BUJOKAS, W.M. **Influência da poeira de fábrica de cimento nas características químicas e aumento da precipitação, nos teores de clorofila e na nutrição de *Schinus terebinthifolius raddi* (Anacardiaceae) .** Tese de doutorado de engenharia florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 112 p. 2009.

CAPELO NETO, J.; MOTA, S.; SILVA, F. J. A. **Geração de Percolado em Aterro Sanitário no Semi-Árido Nordeste.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 4, n. 3, p. 160 – 167, 1999.

CETESB. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo, s.d.150 p. 1991.

CHANDLER, R.D. **Estimating annual urban non point pollutant loads** .Journal of management engineering –volume 10, nº, Nov-Dec, pp 50-59 ,1994.

CHAPMAN, D. **A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring**. London : Editora CHAPMAN & HALL Ltd 2-6, ISBN 0 412 44840 8,1992.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA. **Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e da outras providências**. Ministério do meio ambiente, resolução nº344 de 25 de março de 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Ministério do meio ambiente, resolução nº357 de 17 de março de 2005.

CONSORCIO MUTLTISERVICE / SANIPLAN. **Tratamento e disposição de efluentes do lixão da Lamenha Pequena**. Programa de saneamento ambiental da região metropolitana de Curitiba , PMA-04, Curitiba, dezembro 1996.

COPELAND, S. **Clean water act: a summary of the law**. Congressional Research Service , order code RL30030 , 2008.

COQUEMALA, V. **Variação anual do fitoplâncton no reservatório Passaúna, Paraná**. Dissertação de mestrado em Botânica da Universidade Federal do Paraná.Curitiba, 2005.

DAMASCENO, S . **Avaliação da remoção de metais pesados em estação de tratamento de esgoto por processo de lodos ativados**. ABES, 19o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, pp 316-322, 2004.

DA SILVA, T.F.B.X . **Estudo da qualidade microbiológica da água do rio Passaúna, Curitiba, por meio do isolamento e Análise de resistência da *Escherichia coli* a antibióticos**. Curitiba-PR : Dissertação de mestrado profissional em Gestão Ambiental – Centro Universitário Positivo, 116 p., 2007.

DE ABREU TONANI, K. **Identificação e quantificação de metais pesados, parasitas e bactérias em esgoto bruto e tratado da estação de tratamento de Ribeira preto (SP)**. Riberão Preto : escola de enfermagem de Ribeira Preto da Universidade de São Paulo, Dissertação de mestrado em enfermagem em saúde publica , 2008.

DEBOUDT, K.; FLAMENT, P. **Solubilité des éléments traces métalliques atmosphériques dans l'eau**. Air pur n°75, pp 11-15, 2008.

DE OLIVEIRA, S. **Avaliação de parâmetros indicadores de poluição por efluente líquido de um aterro sanitário**. Engenharia. sanitária. ambiental. Vol. 9 ,nº 3 , pp 240-249, 2004.

DE PONTEVES, C.; MEYBECK, M. **Guide technique de Sequamet version 2.0**. . Paris: CNRS-SISYPHE-UPMC, 56 p., 2005.

DI BENEDETTO, F. **Dossier SAM 1997: les Métaux lourds – Techniques spectrométriques**. Relatório de trabalho de pós-graduação, Ecole des Mines de Saint Etienne, 49 p.,1997.

DIAS, L. N. **Estudo integrado da bacia hidrográfica do reservatório Passaúna (Araucária-Paraná-Brasil), considerando a inter-relação da ocupação dos solos com a qualidade de água**. São Carlos. Dissertação de Mestrado . Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 141 p,1997.

ENGLERT, P.F ; BROWN, C ; PLACCHI, R.M. **Geographic information system characterization of metal loading in the binational Tijuana river watershed**. Journal of Borderlands Studies, vol.XIV ,nº2,1999.

ESCHENBACH, T.G.; McKEAGUE, L.S. **Exposition on using graphs for sensitivity analysis**. The Engineering Economist n°34, p. 315-333,1989.

ESRI – Environmental Systems Research Institute Inc. **ArcView GIS 3.2 Software**. 1999.

EUROGEOSURVEYS. **The Geochemical Atlas of Europe**. Geological Surveys of The European Union, p.127-132, 2005. Disponível em <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>; acesso em 04/2010.

FANDEUR, D. **Dynamique et spéciation du chrome à l'échelle d'un bassin versant en Nouvelle-Calédonie : L'exemple du Massif du Koniambo**. Dissertação de Doutorado, Institut de Physique du Globe de Paris, Université de Jussieu, Paris, 2009.

FÖRSTNER, U.; SOLOMONS, W. **Trace metals analysis on polluted sediments. Part I: assessment of sources and intensities**. Environmental Technology Letters ,v 1,p.494-505,1980.

FÖRSTNER, U.;WITTMAN G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2 nd ed. Berlin, Springer Verlag, 486 p.1983.

FRITZONS, E.; MANTOBANI, L.E.; NETO, E.C. **A influência das atividades mineradoras na alteração do pH e da alcalinidade em águas fluviais: o exemplo do rio Capivari, região do carste paranaense**. Engenharia Sanitaria e ambiental, v14 n.3, pp381-390, 2009.

FROEHNER, S.; MARTINS, R.F. **Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigüi na Região Metropolitana de Curitiba**. Química Nova, vol.31, n°8, p. 2020-2026, 2008.

GOETTLE A.; KRAUTH K. **Total pollution loads considering urban stormwater runoff**. Water Science and Technology, Vol.13, n°3, pp155- 73,1980.

HARE, T. **Swift Creek Reservoir P8 Modeling Update. Technical Memorandum** Chesterfield County Department of Environmental Engineering, Virginia, 2007.

HOROWITZ, A., ELRICK, K. **The relation of stream sediment surface area, grain size, and trace element chemistry.** Applied Geochemistry. **2**, p. 437-445, 1978.

HOROWITZ, A.; LUM, K.R.; GARBARINO, J.R.; HALL, G.E.M; LEMIEUX, C.; DEMAS C.R. **The effect of membrane filtration on dissolved trace elements concentrations.** Water, air and soil pollution, vol 90 , n° 1-2, p. 281-294, ISSN 0049-6979, 1996.

HDR. **Gap Creek watershed water quality project – final report.** Gap Creek Watershed Water Quality Improvement Project, Okaloosa county (FL), 2008. Disponível em http://www.co.okaloosa.fl.us/doc/dept/public_works/roads/gap_creek_report.pdf, acesso em 10/2009.

IAP, GOVERNO DO ESTADO DO PARANA – Instituto ambiental do Paraná. **Monitoramento da qualidade das águas dos rios da região metropolitana de Curitiba, no período de 2006 a 2008.** Curitiba, 2009.

IAP, GOVERNO DO ESTADO DO PARANA – Instituto ambiental do Paraná. **Relatório qualidade do ar na região metropolitana de Curitiba, ano de 2008.** Curitiba, 2008.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Collection and preparation of bottom sediments samples for analysis of radionucleides and trace elements.** Vienna, IAEA TECDOC 1360, 130 p., 2003.

IPPC/EEC. **Cement, Lime and Magnesium oxide manufacturing industries. Draft reference document on Best available techniques** .Sevilla, 2009.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ M.A. ; ROOKER,A.P. ; BAUN, A. ; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.H. **Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review.** Environment & Resources DTU, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 32, p. 297-336, 2002.

KLEIJNEN, J.P.C. **Sensitivity analysis and optimization: design of experiments and case studies.** Proceedings of the 1995 Winter Simulation Conference, p. 133-140, 1995.

KLEPPINGER, E. **Preliminary Evaluation and Proposal to Conduct Testing on the Use of Whole Tires as a Supplementary Fuel in the Cement Manufacturing Process.** Preliminary Evaluation of RMC Lonestar Davenport Cement Plant: Davenport, CA, pp. 6-29, 1992

KLUG, H.P.;ALEXANDER, L.E. **X ray diffraction procedures.** New York : Ed. John Wiley and Sons inc. ,1974.

LACERDA, L.D. ; PAUL, F.C.F.; OVALLE, A.R.C.;. PFEIFFER, W.C.; MALN, O. **Trace Metals in Fluvial Sediments of the Madeira River Watershed, Amazon,Brazil.** The Science of the Total Environmental, 97/98, p. 525-530,1998.

LABUNSKA, I.; STRINGER, R.; OLEFIRENKO, N.; BRIDGEN, K.; SANTILLO, D. **Organic compounds and heavy metals detected in wastewaters and associated sediments collected in and around Ceperuss pulp and paper mill , Kaliningrad área, Russia.** Greenpeace Research Laboratories Technical Note 07/01, 2001. Disponível em [http:// www.greenpeace.to /publicatíons /Ceperuss%20report.pdf](http://www.greenpeace.to/publicatíons/Ceperuss%20report.pdf), acesso em 05/2009.

LANGMUIR, D.; CHROSTOWSKI, P.; CHANEY, R.L.; VIGNEAULT, B. **Issue paper on environmental chemistry of metals.** USEPA Risk assessment forum, 2004.

LANTZY, R. J.; MACKENZIE, F. T. **Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact.** Geochim. Cosmochim. Acta., n° 43, p. 511-525,1979.

LEE, J.H.; BANG, K.W.; KETCHUM, L.H.; CHOE, J.S.; YU, M.J. **First flush analysis of urban storm runoff.** The Science of the Total Environment. 293, p. 163-175, 2002.

LE GOFF, F.; BONNOMET, V. **Devenir et comportement des métaux lourds dans l'eau: biodisponibilité et modèles BLM**. Paris: Rapport technique INERIS - Direction des risques chroniques, 85 p., 2004.

LICHT, O.A.B. **A geoquímica multielementar na gestão ambiental, identificação de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis a prospecção mineral e regiões de risco par a saúde no estado do Paraná, Brasil**. Tese de doutorado – Universidade Federal do Paraná, Setor de ciências da Terra . CURITIBA-PR, 209 p., 2001.

LIESL, L.T.; STEIN, E.D.; SCHIFF, K.C. **Watershed and land use sources of trace metals in urban stormwater**. Southern California, USA , 2006.

LOSKA K.; WIECHULA, D.; BARSKA, B.; CEBULA, E.; CHOJNECKA, A. **Assessment of Arsenic Enrichment of Cultivated Soils in Southern Poland**. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 12, No. 2, p. 187-192, 2003.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micro nutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: ProduQuímica, 153 p., 1994.

MEGER, D. G. **Material particulado suspenso e macro constituintes iônicos em um reservatório de abastecimento: o caso do rio Passaúna, Curitiba, Paraná, Brasil**. Curitiba (PR) : Dissertação de mestrado profissional em Gestão Ambiental , Centro Universitário Positivo, 141 p., 2007.

MENESES FILHO, A.S.; TUCCI, M.C.E. **Impacto da urbanização na produção anual de cargas poluentes, com incerteza**. 6º Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa, Cabo Verde, p.889-901, 2003.

MINEROPAR, SISTEMA DE INFORMAÇÕES GEOQUÍMICAS DO ESTADO DO PARANA – **Atlas geoquímico da folha Curitiba – Geoquímica dos sedimentos de fundo**. Curitiba: SG-22-XD-I, 80 p., 2001.

MINEROPAR– **A compensação financeira pela exploração mineral no Paraná: arrecadação e distribuição– 2004 a 2008**. Curitiba, 118 p., 2009.

MILANEZ, B. **Co-incineração de resíduos industriais em fornos de cimento: problemas e desafios**. IX Encontro nacional sobre gestão empresarial e meio ambiente, Curitiba, 2007.

MITCHELL, G.; MC DONALD, A. **Urban Development and Non point Source Water Pollution : A Generic Assessment Tool**. School of Geography, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT. Disponível em: <http://www.geog.leeds.ac.uk/projects/nps/reports/emcch1.pdf>, acesso em 08/2009.

MOLISANI, M.M. **Geoquímica de metais pesados associados ao sedimento de fundo da porção inferior e estuário interno do rio Paraíba do Sul**, R.J. Rio de Janeiro: dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 64 p., 1999.

MOZETO, A.A. **Critérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: fundamentos teóricos e técnicos para implementação**. Relatório FAPESP, 86p., 2001.

MUNIZ, P.; VENTURINI, N.; GÓMEZ-ERACHE, M. **Spatial distribution of chromium and lead in the benthic environment of coastal areas of the rio de de la Plata (Montevideo, Uruguay)**. Brazilian journal of biology, n° 64, p. 103-116, 2004.

NEJADHASHEMI A. P.; MANKIN K.R. **Comparison of Four Water Quality Models (STEPL, PLOAD, L-THIA, and AVSWAT-X) in Simulating Sediment and Nutrient Dynamics in a Watershed** -. American Society of Agricultural and Biological Engineers, Michigan, Annual Meeting n 072211, 2007.

NEWMAN, B.K.; WATLING, R. **Definition of baseline concentrations for assessing metal enrichment of sediment from the south-eastern Cape coastline of South Africa**. Durban, South Africa: Coastal and Marine Pollution, Natural Resources and the Environment, CSIR. Revista WATER SA , Vol.133, n°5, p.675-691, 2007.

N'GUESSAN, Y.M. **Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne**. Dissertação de doutorado,

departamento de Agrosistemas, Ecosistemas e Meio ambiente, INPT/ Universidade de Toulouse, França, 2008.

NPI. **Emission Estimation Technique Manual for Lime and Dolomite Manufacturing Version 1.1**. Australian Government, Department of the Environment and Heritage, 2003. Disponível em <http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique / pubs / lime.pdf - version 1.1> , acesso em 04/2010.

NPI. **Emission estimation technique manual for Cement manufacturing Version 2.1**. Australian Government, Department of the Environment, water, heritage and the arts, 2008. Disponível em <http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique / pubs / lime.pdf - version 1.1> , acesso em 04/2010.

NÚÑEZ, J.E.V.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. **Conseqüências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados**. Seropédica (RJ) : Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Revista Brasileira de Ciências do Solo, p.981-990, 1999.

ORTH, M.H.de A. **Aterros Sanitários**. Revista de Limpeza Publica, São Paulo, v.8, nº20, p.26-34,1981.

OUYANG Y.; ZHANG, J.E.; OU, L.T. **Temporal and Spatial Distributions of Sediment Total Organic Carbon in an Estuary River**. Journal of Environmental. Quality, nº100, p. 35-93, 2006.

PADOVAN, A.V .**The quality of run off contaminant loads to Darwin harbour– Australia** : Resource Management Branch, Natural resources Division, Department of lands, planning and environment: Report nº29/2000d, 2000.

PAGOTTO, C. **Etude sur l'émission et le transfert dans le sol et les eaux des éléments traces métalliques et des hydrocarbures dans le domaine routier**. Dissertação de doutorado de química e microbiologia da água , Université de Poitiers, France, 316 p.,1999.

PAWLIKOWSKI M. SZALINSKA E. WARDAS M. DOMINIK J. **Chromium Originating from Tanneries in River Sediments: a Preliminary Investigation from the Upper Dunajec River (Poland)**. Polish journal of environmental studies, vol.15, nº6, p.885-894, 2006.

PERKIN ELMER. ATOMIC SPECTROSCOPY. **A guide to selecting the appropriate technique and system**. Disponível em: < http://las.perkinelmer.com/content/relatedmaterials/brochures/bro_atomicspectroscopytechniqueguide.pdf >. Acesso em 05/05/2009

PUSCH, B. P. **Inventário de cargas de metais a partir de fontes difusas de poluição**. Campinas (SP): Dissertação de Mestrado – Universidade estadual de Campinas, faculdade de engenharia civil, arquitetura e urbanismo, Departamento de saneamento e ambiente, 2007.

RIBEIRO, P.A. **Procedimento de fracionamento comparado a modelo de atenuação para a avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimentos da baía de Sepetiba**, Rio de Janeiro. São Paulo: Instituto de pesquisas energéticas e nucleares – USP, 2006.

ROUGE RIVER NATIONAL WET WEATHER DEMONSTRATION PROJECT. **WMM: Watershed management model- version 4.1– user’s manual**. Wayne County, MICHIGAN-USA, 1998. Disponível em [http:// www.rougeriver.com / proddata / wmmmanul.pdf](http://www.rougeriver.com/proddata/wmmmanul.pdf), acesso em 08/2009.

RUBIO B., NOMBELA, M.A.; VILAS, F.M. **Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution**. Universidade de Vigo, Vigo, Espanha, Metal Pollution Bulletin, v.40, nº11, p.968-969, 2000.

SANCHEZ,J.C.D.; TEIXEIRA, E.C.; FERNANDES, I.D.; PESTANA, M.H.D.; MACHADO, R.P. **Estudos da concentração e da mobilidade dos elementos metálicos nas cinzas da usina termoeletrica de Candiota**. Geochim.Brasil, 8(1), p. 41-50, 1994.

SANTOS, I.R.; BAISCH, P.; LIMA, G.T.N.P.; SILVA FILHO, E.V. **Nutrients in surface sediments of Mirim lagoon, Brazil-Uruguay Border**. Fundação

universidade federal do Rio Grande, Rio Grande, Acta Limnoligica Brasileira, nº16, p.85-94, 2004.

SARTOR, J.D.; BOYD, G.B. **Water pollution aspects of street surface contaminants**. Washington D.C : Report nºEPA-R2-70/081 ,1972.

SAUNITI R.M.; FERNANDES, L.A.; BITTENCOURT, A.V.L. **Estudo do assoreamento do reservatório da barragem do rio Passaúna**.Curitiba –PR: Boletim Paranaense de Geociências, nº54 , p 65-82, 2004.

SCHORER, M. **Pollutant and organic matter content in sediment particle size fractions**. Freshwater Contamination, Proceedings of Rabat Symposium S4, April-May 1997, IAHSPublication nº243, 1997.

SILVA, F.C. **Manual de análises química de solos, plantas e fertilizantes**. 1ra edição, Embrapa, Brasília, 1999.

SILVA, I.P.; ABATE, G.; LICHTIG, J.; MASINI, J.C. **Heavy metals distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in Sao Paulo state, Brazil**. Applied Geochemistry, v.17, p.105-116, 2002.

SINGH M.; MÜLLER, G.; SINGH, I.B. **Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanization of the Ganga Plain, India**. Water, Air, and Soil Pollution, 141 , p.35-54, 2002.

SOARES H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C; ESTEVES DA SILVA, J.C.G. **Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data**. Center of Chemical, Environmental and Food Technology, Department of Chemical Engineering, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal. Environmental Pollution nº105 , p.311-323, 1999.

SKIPPERUD, L.; SLABU, B.; HAGEBO, E.B. **Speciation of trace elements in discharges from the pulp industry**. Science of the Total Environment nº 217, p.251-256,1998.

SOMPONGCHAIYAKUL, P.; SIRINAWIN, W. P. **Arsenic, Chromium and Mercury in Surface Sediment of Songkhla Lake System, Thailand.** Asian Journal of Water, Environment and Pollution, vol. 4, nº1, p.17-24, 2006.

STARK J.R.; HANSON, P.E.; GOLDSTEIN, R.M.; FALLON, J.D.; FONG, A.L.; LEE K.E.; KROENING S.E.; ANDREWS, W.J. **Water Quality in the Upper Mississippi River Basin, Minnesota, Wisconsin, South Dakota, Iowa, and North Dakota**, 1995–98: U.S. Geological Survey Circular 1211, 35 p., 2000. Disponível em <http://pubs.water.usgs.gov/circ1211/>, acesso em 02/2010.

STORMWATER CENTER. **Simple and Complex Stormwater Pollutant Load Models Compared.** Technical Note from Watershed Protection Techniques. 2(2): p. 364-368, 2005. Disponível em <http://www.stormwatercenter.net/Library/Practice/13.pdf>, acesso em 08/2009.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.** 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p.,1996.

SUDERHSA– Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Plano de despoluição hídrica da bacia do alto Iguaçu.** Curitiba: Relatório final, vol.1, 2000.

SUDERHSA. **Mapas e dados espaciais para Download.** Curitiba, 2000. Disponível em <http://www.suderhsa.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=79>, acesso em 03/2009.

SYED, A.U.; JODOIN, R.S. **Estimation of Nonpoint-Source Loads of Total Nitrogen, Total Phosphorous, and Total Suspended Solids in the Black, Belle, and Pine River Basins, Michigan, by Use of the PLOAD Model.** Reston, Virginia: Scientific Investigation Report nº2006-50 71- U.S. Department of the Interior - U.S. Geological Survey, 2006.

TOMAZELLI, C. **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo.** Ribeirão Preto, tese de doutorado de biologia comparada, faculdade de filosofia, ciências e letras de Ribeirão preto da USP, 124p., 2003.

TRUCKENBRODT, D.; EINAX, J. **Sampling Representatively and Homogeneity of River Sediments**. Fresenius Journal of .Analitical Chemistry, v 352, p. 437-443, 1995.

USEPA. **Results of the Nationwide urban runoff program. Volume 1 – Final Report**. Water Planning Division, U.S. USEPA, Washington, DC. 1983.

USEPA. **Locating and estimating air emissíons from sources of chromium**. Office of air quality; North Carolina, report n°EPA -450/4-84-007G, 1984.

USEPA . **Guidance manual for the preparation of part 2 of the NPDES permit application for discharge from municipal separate storm sewer systems—** NTIS # PB93-22982, 1992. Disponível em [http:// www.epa.gov /npdes /pubs /owm0246.pdf](http://www.epa.gov/npdes/pubs/owm0246.pdf) , acesso em 08/2009.

USEPA; **Compilation of air pollutant factors AP 42: 1: Stationary Point and Area**. 5th edition, 1995.

USEPA; **Sampling Ambient Water for Determination of Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Level**, Office of Science and Technology: Washington, DC, 1996.

USEPA. **Test methods for evaluation solid waste: Physical/chemical methods, Integrated method (SW-846)**. Springfield, USA, 1997.

USEPA. **Test methods for evaluation solid waste: Physical/chemical methods, Integrated method (SW-846)**. Springfield, USA, 1997a.

USEPA. **Compendium of tools for watershed assessment and TMDL development**. WASHINGTON DC: Office of water, EPA n° 841-B-97-006 , 1997b.

USEPA. **PLOAD version 3.0 An ArcView GIS Tool to Calculate Nonpoint Sources of Pollution in Watershed and Stormwater Projects-User's Manual**. 2001. Disponível em [http://www.epa.gov /waterscience/ basins/ bsnsdocs.html#pload](http://www.epa.gov/waterscience/basins/bsnsdocs.html#pload), acesso em 07/2009.

USEPA. **PLOAD model for marina del rey harbor – preliminary results** . SAN FRANCISCO-CA :USEPA REGION 9 , 2002a.

USEPA. **Mid-Atlantic Integrated Assessment (MAIA) Estuaries 1997-98 Summary Report Environmental Conditions in the Mid-Atlantic Estuaries.** EPA/620/R-02/003, p.75-82, 2002b.

USEPA / ECOSYSTEM RESEARCH DIVISION. **Partition coefficients for metals in surface water, soil , and waste.** EPA/600/R-05/074, 93 p, 2005.

USEPA . **Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy . METHOD 3010 A, 2007a** . Disponível em [http:// www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3_series.htm](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3_series.htm) , acesso em 03/2008.

USEPA. **Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by GFAA Spectroscopy. METHOD 3020, 2007b.** Disponível em [http:// www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3_series.htm](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3_series.htm), acesso em 03/2008.

VOTORANTIM CIMENTOS. **Relatório de automonitoramento ambiental ano base 2008- Fabrica I e II.** Monitore engenharia e planejamento ambiental Ltda., 2008

VOTORANTIM CIMENTOS. **Co-processamento: case unidade Rio Branco do sul – Paraná.** 2009. Disponível em <http://www.votorantimcimentos.com.br>, acesso em 03/2010.

VIANNA A.P.F. **Análises de provas de carga estática em estacas pré-moldadas cravadas na cidade de Curitiba e região metropolitana-** Dissertação de mestrado em geotécnica- Escola de engenharia de São Carlos da USP, São Carlos ,2000.

VIANNA BANDEIRA , J. **Desenvolvimento de técnicas nucleares e correlatas para estudo em hidrologia urbana – Aplicações na bacia hidrográfica da Pampulha e no rio das velhas – MG.** Belo Horizonte :Tese de Doutorado - Programa de Pos graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

WALBERG, E.J.; TRIBO, J. **Watershed Modelling in Hampton Roads**. Hampton Roads Planning District Commission. Chesapeake (VA-USA), 2007.

WARD, G.H.; BENAMAN, J. **Models for TMDLs application in Texas watercourse : screening and model review**. Center for Research in Water Resources. Texas Natural Resource Conservation Commission, Austin, Texas. Online Report CRWR-99-7, 1999.

XAVIER, D.F.C. **Avaliação da influencia do uso e ocupação do solo de caraterísticas geomorfológicas sobre a qualidade das águas de dois reservatórios da região metropolitana de Curitiba-Paraná**. Curitiba-PR : Dissertação de mestrado em ciências do solo– Universidade Federal do Paraná, , 154 p., 2005.

ANEXOS

ANEXO 1 : FOLHA DE ASMOTRAGEM PARA USO DE CAMPO

FOLHA DE AMOSTRAGEM –ÁGUA E SEDIMENTO– RIO PASSAÚNA						
LOCALIZAÇÃO PONTO DE COLETA						
PONTO N°:	GPS X=	GPS Y=		ALT=		
HORARIO						
DIA :		Hora INÍCIO :		Hora FIM :		
CONDIÇÕES LOCAIS						
TEMPO (dia coleta)	Ensolarado <input type="checkbox"/>	Nublado <input type="checkbox"/>	Chuvoso <input type="checkbox"/>	Ventoso <input type="checkbox"/>	Abafado <input type="checkbox"/>	
TEMPO (vespera))	Ensolarado <input type="checkbox"/>	Nublado <input type="checkbox"/>	Nublado <input type="checkbox"/>	Ventoso <input type="checkbox"/>	Abafado <input type="checkbox"/>	
VAZAO VISUAL:	Estiagem <input type="checkbox"/>	Baixa <input type="checkbox"/>	Media <input type="checkbox"/>	Alta <input type="checkbox"/>	Cheia <input type="checkbox"/>	
PROF. MEDIA						
TEMPERATURA AR:						
CONDIÇÕES DE COLETA						
Facilidade Acesso	BOA <input type="checkbox"/>	MEDIA <input type="checkbox"/>	RUIM <input type="checkbox"/>	IMPOSS. <input type="checkbox"/>		
MÉTODO COLETA ÁGUA	PONTE <input type="checkbox"/>	MARGEM <input type="checkbox"/>	LEITO <input type="checkbox"/>	VARA <input type="checkbox"/>	Prof :	
MÉTODO COLETA SEDIMENTO	PONTE <input type="checkbox"/>	MARGEM* <input type="checkbox"/>	LEITO <input type="checkbox"/>	BARCO <input type="checkbox"/>	*Distancia margem : Prof:	
TIPO DE AMOSTRA ÁGUA	Discreta <input type="checkbox"/>	Composta <input type="checkbox"/>	Integrada <input type="checkbox"/>	OUTRO <input type="checkbox"/>		
TIPO DE AMOSTRA SEDIMENTO	Discreta <input type="checkbox"/>	Composta* <input type="checkbox"/>	Integrada <input type="checkbox"/>	OUTRO <input type="checkbox"/>	*N° de sub amostras :	
MATERIAL DE COLETA ÁGUA	GARAFA <input type="checkbox"/>	Garafa VD <input type="checkbox"/>	BALDE <input type="checkbox"/>	OUTRO <input type="checkbox"/>		
MATERIAL DE COLETA SEDIMENTO	DRAGA <input type="checkbox"/>	PA <input type="checkbox"/>	Tubo Pvc <input type="checkbox"/>	OUTRO <input type="checkbox"/>		
PRESERVAÇÃO Água	SEM <input type="checkbox"/>	ACIDA <input type="checkbox"/>		OUTRA <input type="checkbox"/>		
DESCRIÇÃO DO MEIO AQUATICO						
Homogeneidade das águas	BOA <input type="checkbox"/>	MEDIA <input type="checkbox"/>	RUIM <input type="checkbox"/>			
Aspeto das margens	LIMPO <input type="checkbox"/>	SUJO <input type="checkbox"/>				
Manchas de hidrocarbonetos	SIM <input type="checkbox"/>	NÃO <input type="checkbox"/>				
Espuma (detergente)	SIM <input type="checkbox"/>	NÃO <input type="checkbox"/>				
Lama em superfície	SIM <input type="checkbox"/>	NÃO <input type="checkbox"/>				
Detritos vegetais	SIM <input type="checkbox"/>	NÃO <input type="checkbox"/>				
Outros corpos flutuantes	SIM <input type="checkbox"/>	NÃO <input type="checkbox"/>	QUAL:			
Vegetação aquática:	SIM <input type="checkbox"/>	NÃO <input type="checkbox"/>				
COR	SIM <input type="checkbox"/>	NÃO <input type="checkbox"/>	QUAL:			

LIMPIDEZ	LIMPIDA <input type="checkbox"/>	1/2 Turva <input type="checkbox"/>	TURVA <input type="checkbox"/>		
ODOR	SEM <input type="checkbox"/>	LEVE <input type="checkbox"/>	FORTE <input type="checkbox"/>	QUAL:	
SEDIMENTO	COR :	ODOR :	Material predom: Areia <input type="checkbox"/> Argila <input type="checkbox"/> Silte <input type="checkbox"/>		
CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO					
VELOCIDADE	LENTA <input type="checkbox"/>	RAPIDA <input type="checkbox"/>	Turbul. <input type="checkbox"/>		
ZONAS PARADAS	SEM <input type="checkbox"/>	COM <input type="checkbox"/>			
ZONAS Turbulentas	SEM <input type="checkbox"/>	COM <input type="checkbox"/>			
PARAMETROS DE CAMPO					
	ÁGUA		SEDIMENTO		
TEMPERATURA					
pH					
CONDUTIVIDADE					
POTENTIAL REDOX					
TURBIDEZ					
DISCO SECHI					
OXIGENIO DISSOLV.					
SATURAÇÃO DE O ₂					
MEDIÇÃO DE VAZAO					
VALOR REGUA :					

MOLINETE (MÉTODO DA SEÇÃO MEDIA) – MEDIÇÃO POR 60 SEGUNDAS

SEÇÃO 1 SEÇÃO 2 SEÇÃO 3

Dist. S1= Dist. S2= Dist. S3=

20% 80%

Prof. S1= Prof. S2= Prof. S3= LARGURA RIO =

ANEXO 2 :TABELAS DE CONCENTRAÇÃO MEDIA POR EVENTO EM FUNÇÃO DO USO DO SOLO

Cultura temporária (código 1) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr	/	3	3	CH2M HILL, 2002 (North carolina) Raid et al, 1996
Cd		0.5	0.5	CH2M HILL, 2002 (North carolina) Raid et al, 1996
Cu	2	5	5	CH2M HILL, 2002 (North carolina) Raid et al, 1996
Pb	2	3	3	CH2M HILL, 2002 (North carolina) Raid et al, 1996
Ni	/	5	5	CH2M HILL, 2002 (North carolina) Raid et al, 1996
Zn	16	24	24	CH2M HILL, 2002 (North carolina) Raid et al, 1996

Campo (código 3) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr		3	3	CH2M HILL, 2002 (North carolina)
Cd		0.5	0.5	CH2M HILL, 2002 (North carolina)
Cu		<10	3	CH2M HILL, 2002 (North carolina) Raid et al, 1996
Pb		5	5	Raid et al, 1996
Ni		5	5	CH2M HILL, 2002 (North carolina)
Zn		6	6	Raid et al, 1996

Vegetação arbórea natural /replantada (código 4/5) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr		3	3	CH2M HILL, 2000
Cd		0.5	0.5	CH2M HILL, 2000
Cu		5.5	5.5	CH2M HILL, 2000
Pb		3.	3.	CH2M HILL, 2000
Ni		5	5	CH2M HILL, 2000
Zn		25	25	CH2M HILL, 2000

Vegetação arbustiva natural (código 6) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr		3	3	CH2M HILL, 2000
Cd		0.5	0.5	CH2M HILL, 2000
Cu		5.5	5.5	CH2M HILL, 2000
Pb		3	3	CH2M HILL, 2000
Ni		5.5	5.5	CH2M HILL, 2000
Zn		23	23	CH2M HILL, 2000

Solo exposto (código 7) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr			0	/
Cd			0	/
Cu	5.3	17	10	National Stormwater Quality database (PITT et al ,2004) Claytor, Schueler, 1996
Pb	1	17	5	National Stormwater Quality database (PITT et al ,2004) Claytor, Schueler, 1996
Ni			0	/
Zn	23	50	30	National Stormwater Quality database (PITT et al ,2004) Claytor, Schueler, 1996)

Granja (código 8) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr		5	5	/
Cd		0.5	0.5	/
Cu		20	20	/
Pb		14	14	/
Ni		6	6	/
Zn		188	188	/

Na ausência de dados da literatura achados pelo autor, foi considerada igual a atividade de armazém/silo.

Mineração / outros (código 10) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr			0	
Cd		8	8	CH2M HILL, Jorden et al
Cu		50	50	CH2M HILL, Jorden et al
Pb		20	20	CH2M HILL, Jorden et al
Ni			0	/
Zn		400	400	CH2M HILL, Jorden et al

Área Industrial (código 11) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr	3.5	15	7	Mitchell <i>et al</i> , (UK)
Cd	0.7	6	4	CH2M HILL, 2002 (North carolina) Mitchell <i>et al</i> (UK)
Cu	22	33	33	National Stormwater Quality database (PITT <i>et al</i> , 2004) Claytor, Schueler, 1996
Pb	16	56	25	CH2M HILL, 2002 (North carolina) Mitchell <i>et al</i> ,
Ni	5.5	12	8	CH2M HILL, 2002 (North carolina)
Zn	160	550	210	CH2M National Stormwater Quality database (PITT <i>et al</i> , 2004) Claytor, Schueler, 1996

Foram excluídos os dados referentes ao uso do solo industrial de alta densidade, pois na bacia do Passaúna só existem áreas industriais de baixa densidade.

Loteamentos (código 12) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr	3.5	15	7	Mitchell <i>et al</i> (UK)
Cd	1.3	3.7	2	Mitchell <i>et al</i> (UK)
Cu	12	33	18	National Stormwater Quality database (PITT <i>et al</i> , 2004) Claytor, Schueler, 1996
Pb	3.8	104	28	CH2M HILL, 2000 Mitchell <i>et al</i> (UK)
Ni	4.8	21	15	CH2M HILL, 2000 Mitchell <i>et al</i> (UK)
Zn	31	400	203	CH2M HILL, 2000 Mitchell <i>et al</i> (UK)

Área alagada (código 13) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr			0	/
Cd			0	/
Cu			0	/
Pb			0	/
Ni			0	/
Zn	5	200	10	CH2M HILL, 2000 Rouge river National Wet Weather Demonstration Project , 1998

Área urbana media (código 15) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr	3.5	15	7	CH2M HILL, 2000 Schueler, 1978
Cd	0.6	5	2	CH2M HILL, 2000 Michell <i>et al</i> (UK)
Cu	10	105	51	CH2M HILL, 2000 Michell <i>et al</i> (UK) Schueler, 1978
Pb	6	91	30	CH2M HILL, 2000 Mitchell <i>et al</i> (UK)
Ni	5	50	30	CH2M HILL, 2000 Mitchell <i>et al</i> (UK)
Zn	59	397	140	CH2M HILL, 2000 Mitchell <i>et al</i> (UK) Schueler, 1978

Área Urbana baixa (código 16) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr	3		3	CH2M HILL, 2000
Cd	0.5		0.5	CH2M HILL, 2000
Cu	6.5		6.5	CH2M HILL, 2000
Pb	4		4	CH2M HILL, 2000
Ni	5		5	CH2M HILL, 2000
Zn	31		31	CH2M HILL, 2000

Água (código 17) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr				/
Cd				/
Cu				/
Pb				/
Ni				/
Zn	5	200	10	CH2M HILL, 2000 Rouge river National Wet Weather Demonstration Project ,1998

Afloramento Rochoso (18):

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr			0	
Cd			0	
Cu	5.3	17	10	National Stormwater Quality database (PITT et al ,2004) Claytor, Schueler, 1996
Pb	1	17	5	National Stormwater Quality database (PITT et al ,2004) Claytor, Schueler, 1996
Ni	/	/	0	/
Zn	23	50	30	National Stormwater Quality database (PITT et al ,2004) Claytor, Schueler, 1996)

Valores idênticas as do solo exposto (esse tipo de uso do solo não apareceu na literatura encontrada)

Vila (20) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr	4	5	5	CH2M HILL, 2000
Cd	0.6	5	2	CH2M HILL, 2000
Cu	10	30	17	CH2M HILL, 2000
Pb	6	30	12	CH2M HILL, 2000
Ni	5	6	5	CH2M HILL, 2000
Zn	60	146	100	CH2M HILL, 2000

Armazém /Silo (código 21) :

Metal	Min	Max	Retida	Fontes
Cr	5		5	CH2M HILL, 2000
Cd	0.5		0.5	CH2M HILL, 2000
Cu	20		20	CH2M HILL, 2000
Pb	14		14	CH2M HILL, 2000
Ni	6		6	CH2M HILL, 2000
Zn	188		188	CH2M HILL, 2000

ANEXO 3 : CONCENTRAÇÕES DE METAIS TOTAIS NAS AMOSTRAS DE
ÁGUA

PRIMEIRA COLETA

Ponto de Coleta	Cd tot (mg/L)	Cr tot (mg/L)	Cu tot (mg/L)	Ni tot (mg/L)	Pb tot (mg/L)	Zn tot (mg/L)
P1	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P2	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P3	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0,015
P4	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P5	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0,01
P6	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P7	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P8	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0,031
Limite de quantificação do equipamento	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
CONAMA n°357/2005 (Rio de classe II)	< 0.05	< 0.5	< 0.02	< 0.025	< 0.01	< 0.18

FONTE: O autor / LACTEC (09/2009)

SEGUNDA COLETA

Ponto de Coleta	Cd tot (mg/L)	Cr tot (mg/L)	Cu tot (mg/L)	Ni tot (mg/L)	Pb tot (mg/L)	Zn tot (mg/L)
P1	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P2	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0.03
P3	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0,04
P4	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P5	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0,05
P6	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P7	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0.03
P8	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0,03
Limite de quantificação do equipamento	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
CONAMA n°20/1986 (Rio de classe II)	< 0.05	< 0.5	< 0.02	< 0.025	< 0.01	< 0.18

FONTE: O autor / LACTEC (10/2009)

TERCEIRA COLETA

Ponto de Coleta	Cd tot (mg/L)	Cr tot (mg/L)	Cu tot (mg/L)	Ni tot (mg/L)	Pb tot (mg/L)	Zntot (mg/L)
P1	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P2	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P3	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P4	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P5	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P6	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P7	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
P8	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
Limite de quantificação do equipamento	<0,005	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01
CONAMA n°20/1986 (Rio de classe II)	< 0.05	< 0.5	< 0.02	< 0.025	< 0.01	< 0.18

FONTE: O autor / LACTEC (02/2010)

ANEXO 4: CONCENTRAÇÕES DE METAIS TOTAIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

PRIMEIRA COLETA

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	Limite de detecção (mg/kg)	Limite de quantificação (mg/kg) <i>risco de 0,5/00 de falsa detecção</i>	CONAMA 344/04 Prováveis efeitos adversos
Cd (mg/kg)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	4	>3.5
Cr (mg/kg)	<5	10.6+/-5	12.1 +/-10	<5	23 +/-10	22.2 +/-11	11.6 +/-18	243+/-20	5	18	>90
Cu (mg/kg)	28.5+/-3	33+/-2	172+/-82	40+/-1	27+/-2	15+/-1	15+/-1	85+/-7	4	17	>197
Ni (mg/kg)	<6	<6	7.2+/-1	<6	12.8+/-1	<6	<6	48.3+/-25	6	24	>36
Pb (mg/kg)	<10	10.2+/-9	45.4 +/-37	<10	13.5+/-5	28.7 +/-16	16.5 +/-16	<10	10	38	>91.3
Zn (mg/kg)	12.2+/-3	17.5+/-1	42.6+/-7	21.5+/-1	24.8+/-1	16.8 +/-1	18.8+/-2	43.4+/-4	1	4	>315
Fe (mg/kg)	12834 +/-1342	12120 +/-2589	13113 +/-546	13193 +/-546	12234 +/-553	14183 +/-332	11928 +/-247	16080 +/-998	3	10	/
Mn (mg/kg)	350.9 +/-19	623.5 +/-41	587.8 +/-122	575.3 +/-42	455.9 +/-33	813.1 +/-47	399.5 +/-28	1615 +/-128	3	10	/

FONTE: O autor / UTFPR DAQBI (2010)

SEGUNDA COLETA

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	Limite de detecção (mg/kg)	Limite de quantificação (mg/kg) <i>risco de 0,5/00 de falsa detecção</i>	CONAMA 344/04 Prováveis efeitos adversos
Cd (mg/kg)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	4	>3.5
Cr (mg/kg)	46.2+/-7	23.6+/-3	19.5+/-1	31.3+/-2	36.2+/-1	58.9 +/-3	33.6+/-3	242 +/-19	5	18	>90
Cu (mg/kg)	45.8+/-10	46.6+/-5	102+/-76	50+/-3	32.8+/-3	15 +/-4	12.7 +/-1	53.6 +/-5	4	17	>197
Ni (mg/kg)	<6	<6	<6	<6	<6	8.2 +/-4	<6	19.2+/-2	6	24	>36
Pb (mg/kg)	<10	11.7+/-15	<10	<10	13.4+/-6	<10	<10	<10	10	38	>91.3
Zn (mg/kg)	28.5+/-4	34.5+/-0	51+/-3	35+/-1	32.5+/-2	28+/-2	25.7+/-3	23.7+/-3	1	4	>315
Fe (mg/kg)	13527 +/-573	12371 +/-689	11638 +/-1026	11337 +/-1807	9942 +/-521	12533 +/-528	10343 +/-864	14135 +/-653	3	10	/
Mn (mg/kg)	493.8 +/-42	931.2 +/-42	546.9 +/-59	568.6 +/-25	443.6 +/-1	979.5 +/-37	569 +/-12	972.5 +/-38	3	10	/

FONTE: O autor / UTFPR DAQBI (2010)

TERCEIRA COLETA

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	Limite de detecção (mg/kg)	Limite de quantificação (mg/kg) <i>risco de 0,5/00 de falsa detecção</i>	CONAMA 344/04 Prováveis efeitos adversos
Cd (mg/kg)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	4	>3.5
Cr (mg/kg)	45.1 +/-4	30.4 +/-3	29.7 +/- 4	26 +/-4	36.8 +/-4	72.8 +/-4	43.3 +/-3	477.2 +/-29	5	18	>90
Cu (mg/kg)	95.6 +/-15	67.8 +/-1	144.2 +/-8	70 +/-4	35.6 +/-2	20.6 +/-3	26.5 +/-0	145.3 +/-8	4	17	>197
Ni (mg/kg)	11.7 +/-3	9.6 +/-2	10.2 +/-4	7.4 +/-0	12.5 +/-4	10.9 +/-2	8.4 +/-4	93.4 +/-5	6	24	>36
Pb (mg/kg)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	10	38	>91.3
Zn (mg/kg)	35.5 +/-14	47.1 +/-3	89.3 +/-8	44.7 +/-3	49.5 +/-3	36.2 +/-2	41.6 +/-2	67.1 +/-3	1	4	>315
Fe (mg/kg)	13414 +/-534	12643 +/-581	14063 +/-1157	13299 +/-367	11750 +/-203	13805 +/-313	12092 +/-630	14516 +/-569	3	10	/
Mn (mg/kg)	468 +/-16	719.6 +/-6	579.3 +/-5	732.3 +/-12	650.6 +/-34	850 +/-12	780.5 +/-29	1208.7 +/-133	3	10	/

FONTE: O autor / UTFPR DAQBI (2010)

RESULTADOS DE CONTROLE (BRANCOS ANALITICOS DE DIGESTÃO E LABORATÓRIO EXTERIOR PARA OS PONTOS 1 E 3)

mg/kg	P1 pres. trabalho	P1 lab. exterior	P3 pres. trabalho	P3 lab. exterior	Branco analítico pres.trabalho lote P1 a P4	Branco analítico pres. trabalho lote P5 a P8
COLETA 1						
Cd	<1	<0.5	<1	<0.5	<1	/
Cr	<5	73+/-3	12.1+/-10	51+/-2	<5	/
Cu	28.5+/-3	75.6+/-3	172+/-82	104+/-5	<4	/
Ni	<6	35.3+/-3	7.2+/-1	26.3+/-2	6.2+/-4	/
Pb	<10	8.7+/-1	45.4+/-37	41.3+/-5	<10	/
Zn	12.2+/-3	328+/-20	42.6+/-7	554+/-20	<1	/
COLETA 2						
Cd	<1	<0.5	<1	<0.5	<1	<1
Cr	46.2+/-7	95.6+/-2	19.5+/-1	53.6+/-4	10.2+/-4	8.4+/-3
Cu	45.8+/-10	97+/-3	102+/-76	73+/-12	<4	<4
Ni	<6	48+/-1	<6	23.3+/-2	<6	<6
Pb	<10	7.4+/-3	<10	14.7+/-1	<10	<10
Zn	28.5+/-4	295+/-10	51+/-3	374+/-10	<1	<1
COLETA 3						
Cd	<1	<0.5	<1	<0.5	<1	<1
Cr	45.1+/-4	81+/-3	29.7+/-4	56.3+/-2	11.5+/-4	10+/-2
Cu	95.6+/-15	109.7+/-3	144.2+/-8	131+/-4	<4	<4
Ni	11.7+/-3	42.6+/-3	10.2+/-4	30.3+/-1	<6	<6
Pb	<10	9.3+/-2	<10	23.7+/-2	<10	13+/-10
Zn	35.5+/-14	224+/-10	89.3+/-8	331+/-10	<1	<1

Observações: as concentrações obtidas nos brancos analíticos (quando houver) foram subtraídas das concentrações apresentadas nas tabelas precedentes

O laboratório exterior (Laboratório de análises ambientais do IAP) trabalhou com as mesmas amostras de sedimento secas e peneiradas, porém com um método de digestão acida diferente (com forno de micro-ondas, o método de referência da resolução CONAMA n°344/04, inciso V) e com equipamento de absorção atômica de chama diferente também (Perkin Elmer modelo 4100)

ANEXO 5: CONCENTRAÇÕES DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO
PELA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X
SEGUNDA COLETA (outubro 2009)

Ponto de Coleta	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	Ti	Mn	P
mg/kg										
P1	209968,3	75411	140159,8	6432,3	7933,17	6142,74	593,488	31528,44	2323,38	872,84
P2	249637,8	88482,24	73017,36	4216,73	6789,65	14526,75	816,046	10069,92	1006,798	1091,05
P3	286320,5	61175,52	65883,48	18868,08	12793,13	18345,21	5860,694	9830,16	851,906	523,704
P4	282120,2	78692,04	63435,58	5002,9	6289,36	12700,53	1186,976	9710,28	851,906	698,272
P5	248424,4	101976,8	60637,98	6289,36	9505,51	19673,37	1112,79	8691,3	697,014	916,482
P6	282073,5	84830,76	56861,22	4502,61	5717,6	9629,16	890,232	7612,38	1084,244	785,556
P7	343351,2	43447,32	47629,14	3001,74	4145,26	11040,33	1706,278	12707,28	1084,244	654,63
P8	158491,3	125261,6	177647,6	786,17	6432,3	2490,3	370,93	8091,9	2478,272	523,704

FONTE: O autor / UFPR - LAMIR (2010)

Pontos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.
teores em % da amostra											
P1	44,99	14,25	20,04	0,9	1,11	0,74	0,08	5,26	0,3	0,2	12,59
P2	53,49	16,72	10,44	0,59	0,95	1,75	0,11	1,68	0,13	0,25	14,00
P3	61,35	11,56	9,42	2,64	1,79	2,21	0,79	1,64	0,11	0,12	8,14
P4	60,45	14,87	9,07	0,7	0,88	1,53	0,16	1,62	0,11	0,16	10,24
P5	53,23	19,27	8,67	0,88	1,33	2,37	0,15	1,45	0,09	0,21	12,59
P6	60,44	16,03	8,13	0,63	0,8	1,16	0,12	1,27	0,14	0,18	11,05
P7	73,57	8,21	6,81	0,42	0,58	1,33	0,23	2,12	0,14	0,15	5,94
P8	33,96	23,67	25,4	0,11	0,9	0,3	0,05	1,35	0,32	0,12	14,06

FONTE: O autor / UFPR - LAMIR (2010)

ANEXO 6: INDEX DE CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS

FONTE: O autor (2010)

PRIMEIRA COLETA

[illegible]

Nº AMOSTRA	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	IPS
P1	1	1	1	1	1	1	1
P2	0,85	1,81	0,99	0,87	1,22	1,21	0,55
P3	1,23	2,99	7,45	2,4	7,09	4,24	0,94
P4	0,95	0,2	1,35	1,67	0,55	1,67	1,29
P5	0,74	3,4	0,71	2,05	1,36	1,49	1,48
P6	0,89	3,95	0,48	1,42	3,29	1,21	1,79
P7	1,73	4,03	0,92	1,83	3,84	2,64	1,14
P8	0,6	29,26	1,79	4,79	0,68	2,1	0,87

FATOR DE ENRIQUECIMENTO – NORMALISADO COM AI EF<2 =ausência ou enriquecimento desprezável EF>5= enriquecimento significativo EF>20 = enriquecimento alto	INDEX DE POLUIÇÃO DOS SEDIMENTOS 0<IPS < 2 = sedimento natural IPS>5= sedimento poluído
--	--

Nº AMOSTRA	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	IPS
P1	1	1	1	1	1	1	1
P2	1,05	2,25	1,2	1,08	1,5	1,5	1,07
P3	0,98	2,38	5,92	1,91	5,63	3,37	1,1
P4	0,97	0,2	1,36	1,7	0,56	1,7	0,97
P5	1,04	4,79	1	2,88	1,91	2,1	1,08
P6	0,9	4,02	0,48	1,45	3,35	1,235	0,95
P7	1,07	2,5	0,56	1,1	2,38	1,64	1,1
P8	0,8	38,78	2,37	6,35	0,90	2,79	0,97
FATOR DE ENRIQUECIMENTO – NORMALIZADO COM Fe							INDEX DE POLUIÇÃO DOS SEDIMENTOS
EF<2 =ausência ou enriquecimento desprezável							0<IPS < 2 = sedimento natural
EF>5= enriquecimento significativo							IPS>5= sedimento poluído
EF>20 = enriquecimento alto							

Nº AMOSTRA	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,40
P2	-0,4	0,34	-0,26	-0,38	-0,04	-0,05
P3	-0,4	0,48	1,39	0,26	1,34	0,83
P4	-0,4	-1,96	-0,06	0,15	-0,95	0,15
P5	-0,4	1,12	-0,44	0,61	0,2	0,29
P6	-0,4	1,08	-1,03	0,06	0,9	-0,09
P7	-0,4	0,44	-1,04	-0,35	0,39	0,01
P8	-0,4	3,48	0,68	1,67	-0,28	0,85
INDEX GEOACUMULATIVO						
Igeo < 0 = Praticamente não poluído						
2<Igeo < 3= Moderado a fortemente poluído						
Igeo>5 = Muito fortemente poluído						

SEGUNDA COLETA

Nº AMOSTRA	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd
P1	1	1	1	1	1	1
P2	0,51	1,01	1	2,33	1,21	1
P3	0,42	2,22	1	1	1,79	1
P4	0,68	1,09	1	1	1,23	1
P5	0,78	0,71	1	2,68	1,14	1
P6	1,29	0,33	2,73	1,84	0,98	1
P7	0,73	0,28	1	1	0,9	1
P8	5,23	1,17	6,4	1	0,83	1
FATOR DE CONTAMINAÇÃO FC<3 = não há contaminação / FC>6= contaminação significativa						

Nº AMOSTRA	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	IPS
P1	1	1	1	1	1	1	1
P2	0,85	0,43	0,87	0,85	1,99	1,03	0,87
P3	1,23	0,52	2,73	1,23	1,23	2,2	1,24
P4	0,96	0,65	1,04	0,96	0,96	1,18	0,96
P5	0,74	0,58	0,53	0,74	1,98	0,84	0,76
P6	0,89	1,15	0,29	2,43	1,64	0,87	0,91
P7	1,73	1,26	0,48	1,73	1,73	1,56	1,72
P8	0,6	3,15	0,7	3,85	0,6	0,5	0,63
FATOR DE ENRIQUECIMENTO – NORMALIZADO COM AI EF<2 =ausência ou enriquecimento desprezável EF>5= enriquecimento significativo EF>20 = enriquecimento alto							INDEX DE POLUIÇÃO DOS SEDIMENTOS 0<IPS < 2 = sedimento natural IPS>5= sedimento poluído

Nº AMOSTRA	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	IPS
P1	1	1	1	1	1	1	1
P2	1,07	0,54	1,09	1,07	2,5	1,3	1,09
P3	1,14	0,48	2,53	1,14	1,13	2,04	1,15
P4	1,16	0,79	1,28	1,17	1,17	1,44	1,17
P5	1,33	1,05	0,95	1,33	3,58	1,52	1,36
P6	1,05	1,37	0,35	2,89	1,95	1,04	1,08
P7	1,28	0,93	0,35	1,28	1,28	1,15	1,27
P8	0,93	4,91	1,09	6	0,94	0,78	0,98
FATOR DE ENRIQUECIMENTO – NORMALIZADO COM Fe				INDEX DE POLUIÇÃO DOS SEDIMENTOS			
EF<2 =ausência ou enriquecimento desprezável				0<IPS< 2 = sedimento natural			
EF>5= enriquecimento significativo				IPS>5= sedimento poluído			
EF>20 = enriquecimento alto							

Nº AMOSTRA	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4
P2	-0,4	-1,08	-0,39	-0,4	0,44	-0,21
P3	-0,4	-1,27	0,39	-0,4	-0,4	0,1
P4	-0,4	-0,79	-0,31	-0,4	-0,4	-0,2
P5	-0,4	-0,64	-0,73	-0,4	0,58	-0,2
P6	-0,4	-0,14	-1,52	-0,4	0,2	-0,61
P7	-0,4	-0,72	-1,68	-0,4	-0,4	-0,5
P8	-0,4	1,25	-0,24	1,45	-0,4	-0,59
INDEX GEOACUMULATIVO						
Igeo < 0 = Praticamente não poluído						
2<Igeo < 3= Moderado a fortemente poluído						
Igeo>5 = Muito fortemente poluído						

TERCEIRA COLETA

Nº AMOSTRA	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd
P1	1	1	1	1	1	1
P2	0,67	0,71	0,82	1	1,33	1
P3	0,66	1,51	0,87	1,44	2,52	1
P4	0,57	0,73	0,63	1	1,26	1
P5	0,81	0,37	1,06	1	1,4	1
P6	1,61	0,22	0,93	1	1,02	1
P7	0,96	0,28	0,71	1	1,17	1
P8	10,58	1,52	7,98	1	1,89	1
FATOR DE CONTAMINAÇÃO FC<3 = não há contaminação / FC>6= contaminação significativa						

Nº AMOSTRA	FE-Cd	FE-Cr	FE-Cu	FE-Ni	FE-Pb	FE-Zn	IPS
P1	1	1	1	1	1	1	1
P2	1,06	0,71	0,75	0,87	1,06	1,41	1,06
P3	0,95	0,62	1,44	0,83	1,37	2,4	0,96
P4	1	0,58	0,73	0,64	1	1,27	1
P5	1,14	0,93	0,42	1,22	1,14	1,59	1,14
P6	0,97	1,57	0,21	0,9	0,97	0,99	0,97
P7	1,11	1,06	0,3	0,79	1,11	1,3	1,1
P8	0,92	9,78	1,4	7,38	0,92	1,75	1
FATOR DE ENRIQUECIMENTO – NORMALIZADO COM Fe EF<2 =ausência ou enriquecimento négligavel EF>5= enriquecimento significativo EF>20 = enriquecimento alto							INDEX DE POLUIÇÃO DOS SEDIMENTOS 0<IPS < 2 = sedimento natural IPS>5= sedimento poluído

Nº AMOSTRA	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	IPS
P1	1	1	1	1	1	1	1
P2	0,85	0,57	0,6	0,7	0,85	1,13	0,85
P3	1,23	0,81	1,86	1,07	1,77	3,11	1,25
P4	0,96	0,55	0,7	0,6	0,96	1,21	0,95
P5	0,74	0,6	0,27	0,78	0,74	1,03	0,73
P6	0,89	1,43	0,19	0,82	0,89	0,91	0,88
P7	1,73	1,66	0,48	1,24	1,73	2,04	1,72
P8	0,6	6,37	0,91	4,8	0,6	1,14	0,65
FATOR DE ENRIQUECIMENTO – NORMALIZADO COM AI EF<2 = ausência ou enriquecimento négligável EF>5= enriquecimento significativo EF>20 = enriquecimento alto							INDEX DE POLUIÇÃO DOS SEDIMENTOS 0<IPS < 2 = sedimento natural IPS>5= sedimento poluído

Nº AMOSTRA	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	-0,4	0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4
P2	-0,4	0	-0,74	-0,6	-0,4	-0,13
P3	-0,4	-0,01	0	-0,54	-0,04	0,52
P4	-0,4	-0,14	-0,71	-0,86	-0,4	-0,17
P5	-0,4	0,20	-1,39	-0,34	-0,4	-0,07
P6	-0,4	0,88	-1,93	-0,47	-0,4	-0,38
P7	-0,4	0,36	-1,69	-0,74	-0,4	-0,24
P8	-0,4	2,76	0,01	1,67	-0,4	0,23
INDEX GEOACUMULATIVO Igeo < 0 = Praticamente não poluído 2<Igeo < 3= Moderado a fortemente poluído Igeo>5 = Muito fortemente poluído						

ANEXO 7: RESULTADOS DAS CORRELAÇÕES DE PEARSON

COLETA 1 – Setembro 2009 (N=8)

	Finos	Grosso	Cr	Cu	Ni	Zn	Fe	Mn	COT
Finos	1,0000	-,9999	,3199	-,4472	,3302	-,1417	,2504	,4139	,0789
	p= ---	p=,000	p=,440	p=,267	p=,424	p=,738	p=,550	p=,308	p=,853
Grosso	-,9999	1,0000	-,3199	,4412	-,3313	,1384	-,2538	-,4150	-,0842
	p=,000	p= ---	0	p=,274	p=,423	p=,744	p=,544	p=,307	p=,843
Cr	,3199	-,3199	1,0000	,2376	,9748	,6417	,8528	,9416	-,7471
	p=,440	p=,440	p= ---	p=,571	p=,000	p=,086	p=,007	p=,000	p=,033
Cu	-,4472	,4412	,2376	1,0000	,3048	,8448	,2865	,2681	-,0098
	p=,267	p=,274	p=,571	p= ---	p=,463	p=,008	p=,492	p=,521	p=,982
Ni	,3302	-,3313	,9748	,3048	1,0000	,7213	,8416	,9126	-,6802
	p=,424	p=,423	p=,000	p=,463	p= ---	p=,043	p=,009	p=,002	p=,063
Zn	-,1417	,1384	,6417	,8448	,7213	1,0000	,5680	,6296	-,3940
	p=,738	p=,744	p=,086	p=,008	p=,043	p= ---	p=,142	p=,094	p=,334
Fe	,2504	-,2538	,8528	,2865	,8416	,5680	1,0000	,9237	-,6301
	p=,550	p=,544	p=,007	p=,492	p=,009	p=,142	p= ---	p=,001	p=,094
Mn	,4139	-,4150	,9416	,2681	,9126	,6296	,9237	1,0000	-,6601
	p=,308	p=,307	0	p=,521	p=,002	p=,094	p=,001	p= ---	p=,075
COT	,0789	-,0842	-,7471	-,0098	-,6802	-,3940	-,6301	-,6601	1,0000
	p=,853	p=,843	p=,033	p=,982	p=,063	p=,334	p=,094	p=,075	p= ---

COLETA 2 – Outubro 2009 (N=8)

	Finos	Grosso	Cr	Cu	Ni	Zn	Fe	Mn	Al	COT
Finos	1,0000	-,9975	,3861	-,2460	,3906	-,3865	,2796	,4723	,8420	,0813
	p= ---	p=,000	p=,345	p=,557	p=,339	p=,344	p=,502	p=,237	p=,009	p=,848
Grosso	-,9975	1,0000	-,4468	,2546	-,4529	,4232	-,3195	-,5048	-,8670	-,0172
	p=,000	p= ---	p=,267	p=,543	p=,260	p=,296	p=,440	p=,202	p=,005	p=,968
Cr	,3861	-,4468	1,0000	,0139	,9768	-,5099	,6595	,5338	,7173	-,7700
	p=,345	p=,267	p= ---	p=,974	p=,000	p=,197	p=,075	p=,173	p=,045	p=,025
Cu	-,2460	,2546	,0139	1,0000	-,0106	,8051	,2125	-,1750	,0202	,2672
	p=,557	p=,543	p=,974	p= ---	p=,980	p=,016	p=,613	p=,678	p=,962	p=,522
Ni	,3906	-,4529	,9768	-,0106	1,0000	-,4726	,6739	,6596	,7078	-,7607
	p=,339	p=,260	p=,000	p=,980	p= ---	p=,237	p=,067	p=,075	p=,049	p=,028
Zn	-,3865	,4232	-,5099	,8051	-,4726	1,0000	-,2663	-,3375	-,3270	,5898
	p=,344	p=,296	p=,197	p=,016	p=,237	p= ---	p=,524	p=,414	p=,429	p=,124
Fe	,2796	-,3195	,6595	,2125	,6739	-,2663	1,0000	,6297	,4907	-,2766
	p=,502	p=,440	p=,075	p=,613	p=,067	p=,524	p= ---	p=,094	p=,217	p=,507
Mn	,4723	-,5048	,5338	-,1750	,6596	-,3375	,6297	1,0000	,4768	-,3259
	p=,237	p=,202	p=,173	p=,678	p=,075	p=,414	p=,094	p= ---	p=,232	p=,431
Al	,8420	-,8670	,7173	,0202	,7078	-,3270	,4907	,4768	1,0000	-,1872
	p=,009	p=,005	p=,045	p=,962	p=,049	p=,429	p=,217	p=,232	p= ---	p=,657
COT	,0813	-,0172	-,7700	,2672	-,7607	,5898	-,2766	-,3259	-,1872	1,0000
	p=,848	p=,968	p=,025	p=,522	p=,028	p=,124	p=,507	p=,431	p=,657	p= ---

COLETA 3 – Fevereiro 2010 (N=8)

	Finos	Grosso	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn	COT
Finos	1,0000	-1,0000	,4741	,1536	,4926	-,5929	-,3101	,1602	,2482	,4808
	p= ---	p=0,00	p=,235	p=,717	p=,215	p=,121	p=,455	p=,705	p=,553	p=,228
Grosso	-1,0000	1,0000	-,4742	-,1534	-,4926	,5929	,3101	-,1601	-,2483	-,4808
	p=0,00	p= ---	0	1	0	0	0	1	1	0
Cr	,4741	-,4742	1,0000	,5243	,9958	-,1706	,3037	,5654	,8598	,9950
	p=,235	p=,235	p= ---	p=,182	p=,000	p=,686	p=,465	p=,144	p=,006	p=,000
Cu	,1536	-,1534	,5243	1,0000	,5683	,5606	,7665	,7126	,1633	,5701
	p=,717	p=,717	p=,182	p= ---	p=,142	p=,148	p=,027	p=,047	p=,699	p=,140
Ni	,4926	-,4926	,9958	,5683	1,0000	-,1412	,3474	,5467	,8288	,9983
	p=,215	p=,215	p=,000	p=,142	p= ---	p=,739	p=,399	p=,161	p=,011	0
Zn	-,3101	,3101	,3037	,7665	,3474	,8397	1,0000	,4542	,1402	,3425
	p=,455	p=,455	p=,465	p=,027	p=,399	p=,009	p= ---	p=,258	p=,741	p=,406
Fe	,1602	-,1601	,5654	,7126	,5467	,3618	,4542	1,0000	,3954	,5504
	p=,705	p=,705	p=,144	p=,047	p=,161	p=,378	p=,258	p= ---	p=,332	p=,157
Mn	,2482	-,2483	,8598	,1633	,8288	-,3073	,1402	,3954	1,0000	,8417
	p=,553	p=,553	p=,006	p=,699	p=,011	p=,459	p=,741	p=,332	p= ---	p=,009
COT	,4808	-,4808	,9950	,5701	,9983	-,1495	,3425	,5504	,8417	1,0000
	p=,228	p=,228	0	p=,140	0	p=,724	p=,406	p=,157	p=,009	p= ---

TRÊS COLETAS (N=24)

	Finos	Grosso	Cr	Cu	Ni	Zn	Fe	Mn	COT
Finos	1,0000	-,7465	,2423	-,2520	,0194	-,1848	-,1046	,2639	,0503
	p= ---	p=,000	p=,254	p=,235	p=,928	p=,387	p=,627	p=,213	p=,815
Grosso	-,7465	1,0000	-,3846	,1697	-,3347	,0961	-,2353	-,4079	-,2407
	p=,000	p= ---	p=,064	p=,428	p=,110	p=,655	p=,268	p=,048	p=,257
Cr	,2423	-,3846	1,0000	,3718	,9199	,3304	,5343	,7119	,8024
	p=,254	p=,064	p= ---	p=,074	p=,000	p=,115	p=,007	p=,000	p=,000
Cu	-,2520	,1697	,3718	1,0000	,4529	,7305	,4071	,1850	,4184
	p=,235	p=,428	p=,074	p= ---	p=,026	p=,000	p=,048	p=,387	p=,042
Ni	,0194	-,3347	,9199	,4529	1,0000	,3744	,5852	,6746	,8429
	p=,928	p=,110	p=,000	p=,026	p= ---	p=,071	p=,003	0	0
Zn	-,1848	,0961	,3304	,7305	,3744	1,0000	,2530	,2549	,3825
	p=,387	p=,655	p=,115	p=,000	p=,071	p= ---	p=,233	p=,229	p=,065
Fe	-,1046	-,2353	,5343	,4071	,5852	,2530	1,0000	,6502	,2635
	p=,627	p=,268	p=,007	p=,048	p=,003	p=,233	p= ---	p=,001	p=,213
Mn	,2639	-,4079	,7119	,1850	,6746	,2549	,6502	1,0000	,3600
	p=,213	p=,048	0	p=,387	0	p=,229	p=,001	p= ---	p=,084
COT	,0503	-,2407	,8024	,4184	,8429	,3825	,2635	,3600	1,0000
	p=,815	p=,257	0	p=,042	0	p=,065	p=,213	p=,084	p= ---